

Die polaren Nanoregionen in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 und ihre Dynamik: Eine Untersuchung mittels Neutronenstreuung

The polar nanoregions in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 and their dynamics: An investigation by means of neutron scattering

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Florian Pforr aus Darmstadt

Tag der Einreichung: 27.04.2021, Tag der Prüfung: 24.06.2021

1. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Donner

2. Gutachten: Prof. Dr. Yuri Genenko

Darmstadt – D17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Material- und
Geowissenschaften
Materialwissenschaft
Fachgebiet
Strukturforschung

Die polaren Nanoregionen in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$ und ihre Dynamik: Eine Untersuchung mittels Neutronenstreuung
The polar nanoregions in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$ and their dynamics: An investigation by means of neutron scattering

genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Florian Pforr

1. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Donner
2. Gutachten: Prof. Dr. Yuri Genenko

Tag der Einreichung: 27.04.2021

Tag der Prüfung: 24.06.2021

Darmstadt – D17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-190702 URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/19070>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,
E-Publishing-Service der TU Darmstadt
<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>
tuprints@ulb.tu-darmstadt.de

Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:
Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International
(CC BY-SA 4.0)
<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>

Erklärungen laut Promotionsordnung

§8 Abs. 1 lit. c PromO

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt.

§8 Abs. 1 lit. d PromO

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 PromO

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 PromO

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, 27.04.2021

F. Pforr

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 1.1 | Ferroelektrika | 1 |
| 1.1.1 | Bleibasierte und bleifreie Ferroelektrika | 1 |
| 1.2 | Anwendungen von Ferroelektrika | 2 |
| 1.2.1 | Anwendungen bleifreier Ferroelektrika | 4 |
| 1.2.2 | Anwendungen von $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ -basierten Ferroelektrika | 5 |
| 1.3 | Ziele dieser Arbeit | 5 |
| 2 | Stand der Forschung | 7 |
| 2.1 | Ferroelektrika | 7 |
| 2.1.1 | Relaxor-Ferroelektrika | 8 |
| 2.1.2 | Ferroelektrika mit Perowskitstruktur | 9 |
| 2.2 | Struktur und dielektrische Eigenschaften von $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$. . . | 11 |
| 2.2.1 | Dielektrische Eigenschaften | 12 |
| 2.2.2 | Kristallographische Struktur | 13 |
| 2.2.3 | Einfluss der Bariumdotierung | 13 |
| 2.2.4 | Kationenordnung | 15 |
| 2.2.5 | Sauerstoffoktaederverkippung | 16 |
| 2.2.6 | Mikrostruktur | 17 |
| 2.2.7 | Streuungsfunktion | 18 |
| 2.2.8 | Dynamik und frequenzabhängige Eigenschaften | 20 |
| 3 | Methoden | 23 |
| 3.1 | Neutronenstreuung | 23 |
| 3.1.1 | Streuquerschnitte | 24 |
| 3.1.2 | Die Streufunktion $S(\mathbf{Q}, \omega)$ | 25 |
| 3.1.3 | Korrelationsfunktionen | 27 |
| 3.1.4 | Messbare Intensität | 30 |
| 3.1.5 | Dreiachsenspektrometer | 32 |
| 3.1.6 | Beschreibung der Probe | 33 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.1.7 | Durchführung und Auswertung der Streuexperimente | 35 |
| 3.2 | <i>Ab-initio</i> -Molekulardynamik | 38 |
| 3.2.1 | Durchführung und Auswertung der Simulationen | 40 |
| 4 | Ergebnisse | 41 |
| 4.1 | Mikrostruktur von NBT-3,6BT | 41 |
| 4.1.1 | Qualitative und quantitative Beschreibung der Daten | 41 |
| 4.1.2 | Berechnung der Phasenanteile | 44 |
| 4.1.3 | Berechnung der Korrelationslängen | 47 |
| 4.1.4 | Temperaturabhängigkeit der Mikrostruktur | 50 |
| 4.1.5 | Bezug zu den dielektrischen Eigenschaften | 51 |
| 4.2 | Lokale Dynamik von NBT-3,6BT | 52 |
| 4.2.1 | Zusammenführung von Simulationen und Experimenten | 53 |
| 4.2.2 | Bewegungen der Atome | 57 |
| 4.2.3 | Zeitabhängigkeit des statisch-kohärenten Strukturfaktors | 60 |
| 4.2.4 | Quasistatische und chaotische Abschnitte | 63 |
| 4.2.5 | Ableitung eines Schaltmechanismus | 64 |
| 5 | Diskussion und Ausblick | 69 |
| 5.1 | Diskussion der Ergebnisse zur Mikrostruktur | 69 |
| 5.2 | Diskussion der Ergebnisse zur lokalen Dynamik | 75 |
| 5.3 | Ausblick | 78 |
| | Literaturverzeichnis | 81 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----|---|----|
| 2.1 | Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität ε_r von ungepoltem NBT-3,6BT, gemessen bei verschiedenen Frequenzen. | 12 |
| 2.2 | Ableitung der relativen Permittivität ε_r nach der Temperatur (geglättet). . | 13 |
| 2.3 | Modell der Raumtemperatur-Struktur von NBT-3,6BT mit Oktaederverkip- pungen vom Typ $a^-a^-a^-$ ($R3c$ -Symmetrie). Farbschema: Na^+ : gelb, Bi^{3+} : violett, Ti^{4+} : hellblau, O^{2-} : rot. | 14 |
| 2.4 | Phasendiagramm von ungepoltem NBT-BT (nach [145]) | 14 |
| 2.5 | Grundzustand von NBT mit 111-Kationenordnung, betrachtet entlang der a -Achse (links) und mit 001-Kationenordnung, betrachtet entlang der a - und c -Achsen (Mitte bzw. rechts). | 16 |
| 2.6 | Zweidimensionales Modell der Mikrostruktur von NBT-3,6BT bei 310 K mit vergrößerten Darstellungen der lokalen Symmetrie und der atomaren Struktur einer Grenzfläche. Darstellung: kommensurable Grenzflächen: dünne Linien, inkommensurable Grenzflächen: dicke Linien; tetragonale Symmetrie: schwarz, rhomboedrische Symmetrie: hellrot, kubische Symm- etrie: weiß; unverzerrte Oktaeder: grau, verzerrte Oktaeder: grün. | 19 |
| 2.7 | Schematische Darstellung der Intensitätsverteilung in der $l = \frac{1}{2}$ -Ebene des reziproken Gitters von NBT-3,6BT bei Raumtemperatur (ausgewählte Komponenten). | 21 |
| 3.1 | Schematische Darstellung des thermischen Dreiachsspektrometers IN8 (nach [259]) | 33 |
| 3.2 | Der für die Neutronenstreuexperimente verwendete NBT-3,6BT-Einkristall: Oberseite, Seite, Unterseite. | 34 |
| 3.3 | Schematische Darstellung (links, nach [263]) und Foto ²⁶³ (rechts) des thermischen Dreiachsspektrometers EIGER | 35 |
| 3.4 | Schematische Zeichnung der Intensitätsverteilung in der $l = \frac{1}{2}$ -Ebene des reziproken Raums bei Raumtemperatur. Der gestrichelte Pfeil deutet die Messungen entlang $k = \frac{3}{2}$, $l = \frac{1}{2}$ an. | 36 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.1 | Q-Abhängigkeit der rein elastischen Neutronenstreuung entlang $(h\frac{3}{2}\frac{1}{2})$ bei ausgewählten Temperaturen nach Untergrundkorrektur. Die Fehlerbalken für die bei 310 K, 430 K und 570 K gemessenen Daten sind kleiner als die Symbole und werden nicht dargestellt. | 42 |
| 4.2 | Q-Abhängigkeit der rein elastischen Neutronenstreuung entlang $(h\frac{3}{2}\frac{1}{2})$ bei 310 K mit angepasstem Modell und dessen Komponenten. | 42 |
| 4.3 | Q-Abhängigkeit der rein elastischen Neutronenstreuung entlang $(\frac{1}{2}kk)$ bei 430 K, 480 K und 570 K nach Untergrundkorrektur. | 43 |
| 4.4 | Q-Abhängigkeit der rein elastischen Neutronenstreuung entlang $(h\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ bei 430 K, 480 K und 570 K nach Untergrundkorrektur. | 45 |
| 4.5 | Temperaturabhängigkeit der parallel zu h integrierten Intensität der Überstrukturreflexe. Farbschema: T-Typ: schwarz, R-Typ: rot, diffuse Streuung: grün. Die Linien dienen der optischen Führung. | 46 |
| 4.6 | Temperaturabhängigkeit der Phasenanteile, berechnet aus den integrierten Intensitäten der Überstrukturreflexe. Die Linien dienen der optischen Führung. | 47 |
| 4.7 | Temperaturabhängigkeit der Verkipplungskorrelationslänge in den rhomboedrischen und tetragonalen Domänen. Die Linien dienen der optischen Führung. | 48 |
| 4.8 | Streudiagramm der tetragonalen Phasenanteile und Verkipplungskorrelationslängen. Die durchgezogene Linie ist eine Regressionsgerade. | 49 |
| 4.9 | Entwicklung der Mikrostruktur mit steigender Temperatur. Die temperaturabhängige Form der tetragonalen Plättchen und verkipplungsfreien Zwischenlagen wird in den Einsatzbildern gezeigt. | 51 |
| 4.10 | Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Permittivität ϵ und quadratische Korrelationslänge ξ^2 der tetragonalen Domänen. | 52 |
| 4.11 | Konstruktion des modellierten QENS-Spektrums (grüne Linie) bei $T_{\text{mod}} = 770$ K (entspricht gemäß Gl. (4.2) $T_{\text{exp}} = 480$ K) am reziproken Gitterpunkt $\frac{1}{2}(310)$ im Vergleich mit den bei 480 K gemessenen Daten (grüne Punkte). Das Modell setzt sich aus Simulationen des 001-geordneten NBT (schwarz) und des 111-geordneten NBT (rot) bei $T_{\text{sim},1} = 700$ K (kurz gestrichelt) und $T_{\text{sim},2} = 800$ K (lang gestrichelt) sowie einem linearen Untergrund (blaue Linie) zusammen. | 54 |
| 4.12 | Vergleich von drei experimentellen und modellierten QENS-Spektren bei $\frac{1}{2}(310)$ oberhalb von Raumtemperatur. Die angegebenen Temperaturen sind T_{exp} | 55 |

| | |
|--|----|
| 4.13 Vergleich der experimentellen ²⁸² (links) und modellierten (rechts) QENS-Spektren bei $\frac{1}{2}(310)$ um und unterhalb von Raumtemperatur. Die rechts angegebenen T_{exp} -Werte wurden mithilfe von Gl. (4.2) extrapoliert. | 55 |
| 4.14 Verortung der dynamischen Effekte in der Mikrostruktur von NBT-3,6BT. Da die tatsächliche Kationenanordnung unbekannt ist, wird stattdessen eine zufällige Verteilung gezeigt. | 57 |
| 4.15 Momentaufnahmen von 001-geordnetem NBT bei $T_{\text{sim}} = 700$ K (dies entspricht $T_{\text{exp}} = 360$ K), betrachtet entlang der b -Achse. Die Momentaufnahmen wurden bei 40 900 fs (links), 41 130 fs (Mitte) und 41 320 fs (rechts) aufgenommen. | 58 |
| 4.16 Entwicklung der Oktaederverkippungsstruktur in der Ab-initio-MD-Simulation mit 001-Kationenordnung bei $T_{\text{sim}} = 700$ K. Oben: RMSD der Sauerstoff- und Bismutatome. Unten: SCSF bei $\frac{1}{2}(310)$ (mit dem Faktor drei skaliert) und bei $\frac{1}{2}(311)$ | 59 |
| 4.17 Zeitabhängigkeit der Oktaederverkippungsstruktur in der Simulation mit 111-Kationenordnung bei $T_{\text{sim}} = 700$ K (dies entspricht $T_{\text{exp}} = 360$ K). Links: SCSF (nicht geglättet). Rechts: Histogrammdarstellung derselben Daten mit Klassenbreite 0,06. | 61 |
| 4.18 Zeitabhängigkeit der SCSF in Histogrammform. Links: $\frac{1}{2}(311)$, rechts: $\frac{1}{2}(310)$; oben: 111-Ordnung, unten: 001-Ordnung. Temperaturen sind als T_{exp} angegeben. | 62 |
| 4.19 DCSF bei $T_{\text{sim}} = 700$ K ($T_{\text{exp}} = 360$ K) mit 001-Kationenordnung bei $\frac{1}{2}(310)$. Darstellung: gesamter DCSF: schwarze Linie, Beitrag der quasi-stabilen Abschnitte: Linie mit roten Quadraten, Beitrag der chaotischen Abschnitte: Linie mit grünen Rauten. | 64 |
| 4.20 DCSF bei $T_{\text{sim}} = 600$ K ($T_{\text{exp}} = 180$ K) mit 111-Kationenordnung bei $\frac{1}{2}(310)$. 65 | |
| 4.21 Vorgeschlagenes schnelles Schaltverhalten eines Ensembles von tetragonalen Plättchen (links) und eines mit einem Stern markierten Beispielpfättchens (rechts) infolge des Anlegens eines elektrischen Feldes bei $t = 0$. Darstellung: Plättchen in stabiler Konfiguration: schwarz, Plättchen im angeregten Zustand: rot, Plättchen in durch das Feld stabilisiertem Zustand: schwarz-blau gestreift. | 66 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|------------------|---|
| BT | BaTiO ₃ |
| DCSF | Dynamisch-kohärenter Strukturfaktor (engl. dynamic coherent structure factor) |
| DFT | Dichtefunktionaltheorie |
| DISF | Dynamisch-inkohärente Strukturfaktor (engl. dynamic incoherent structure factor) |
| KNN | K _{1/2} Na _{1/2} NbO ₃ |
| MD | Molekulardynamik |
| MEMS | Mikroelektromechanische Systeme |
| NBT | Na _{1/2} Bi _{1/2} TiO ₃ |
| NBT-BT | Na _{1/2} Bi _{1/2} TiO ₃ -BaTiO ₃ |
| NBT- <i>x</i> BT | (1 - <i>x</i>)Na _{1/2} Bi _{1/2} TiO ₃ - <i>x</i> BaTiO ₃ |
| NBT-3,6BT | 0,964Na _{1/2} Bi _{1/2} TiO ₃ -0,036BaTiO ₃ |
| PMN | PbMg _{1/3} Nb _{2/3} O ₃ |
| PNR | Polare Nanoregionen |
| PZT | Pb(Zr,Ti)O ₃ |
| QENS | Quasielastische Neutronenstreuung |
| RMSD | Wurzel aus der mittleren quadratischen Verschiebung (engl. root mean square displacement) |
| SCSF | Statisch-kohärenter Strukturfaktor (engl. static coherent structure factor) |
| TEM | Transmissionselektronenmikroskopie |

Symbolverzeichnis

| | |
|-----------|---|
| A | Amplitude |
| A, B | Kationen auf den Atomposition A(0,0,0) und B($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) der Perowskitstruktur |
| a, b, c | Achsen bzw. Gitterparameter (in Å) des Kristallgitters |
| b | Streulänge, Einheit: fm |
| b' | Realteil der Streulänge, Einheit: fm |
| b'' | Imaginärteil der Streulänge, Einheit: fm |
| D | Dielektrische Verschiebung, Einheit: C m ⁻² |
| e | Eulersche Zahl, $e \approx 2,718\,281\,8$ |
| E | Elektrisches Feld, Einheit: V m ⁻¹ |
| E_1 | Endwert des elektrischen Feldes, Einheit: V m ⁻¹ |
| E | Energie, Einheit: J |
| E' | Energie nach der Streuung, Einheit: J |
| e, o | Gerade Zahl (engl. even) bzw. ungerade Zahl (engl. odd) |
| f | Frequenz, Einheit: Hz |
| f_C | Phasenanteil der kubischen Phase, einheitenlos |
| f_T | Phasenanteil der tetragonalen Phase, einheitenlos |
| G | Korrelationsfunktion |
| G' | Dynamischer Anteil der Korrelationsfunktion |
| G_s | Autokorrelationsfunktion |
| G'_s | Dynamischer Anteil der Autokorrelationsfunktion |
| hkl | Indizes eines Beugungsreflexes bzw. Koordinaten im reziproken Gitter |
| \hbar | Reduziertes Plancksches Wirkungsquantum, $\hbar \approx 1,054\,571\,817 \cdot 10^{-34}$ J s |
| H | Intermediäre Streufunktion |
| H_s | Auf Autokorrelationen basierender Anteil der intermediären Streufunktion |
| i, j | Indizes verschiedener Atome |
| I | Intensität |
| J | Kernspin, einheitenlos |
| k | Wellenvektor, Einheit: Å ⁻¹ |
| k' | Wellenvektor nach der Streuung, Einheit: Å ⁻¹ |

| | |
|------------------------------|---|
| L | Lorentz-Korrektur, einheitenlos |
| m | Masse, Einheit: kg |
| N | Gesamtzahl der Atome |
| \mathbf{P} | Polarisation, Einheit: C m^{-2} |
| \mathbf{P}_1 | Endwert der Polarisation, Einheit: C m^{-2} |
| \mathbf{Q} | Impulsübertrag, Einheit: \AA^{-1} |
| \mathbf{R} | Ortsvektor, Einheit: \AA |
| r_{xy} | Korrelationskoeffizient, einheitenlos |
| $r_{xy \setminus T}$ | Partieller Korrelationskoeffizient, einheitenlos |
| S | Streuungsfunktion |
| S_{inc} | Inkohärente Streufunktion |
| t | Zeit, Einheit: s |
| T | Temperatur, Einheit: K |
| T_d | Depolarisationstemperatur, Einheit: K |
| T_{exp} | Experimentelle Temperatur, Einheit: K |
| T_m | Temperatur, bei der die relative Permittivität maximal ist, Einheit: K |
| T_{mod} | Modelltemperatur, Einheit: K |
| T_{sim} | Simulationstemperatur, Einheit: K |
| $T_{\text{sim},1}$ | Untere Simulationstemperatur, Einheit: K |
| $T_{\text{sim},2}$ | Obere Simulationstemperatur, Einheit: K |
| V | Volumen, Einheit: \AA^3 |
| x | BT-Gehalt von NBT- x BT, einheitenlos |
| z | Abstand von der Grenzfläche, Einheit: \AA |
| $+, -, 0, m$ | Gleichphasige, gegenphasige, keine bzw. gemischte Verkipfung aufeinander folgender Lagen von Sauerstoffoktaedern in Perowskitstrukturen |
| α, β, γ | Gitterparameter (Winkel zwischen den Achsen a, b, c), Einheit: $^\circ$; α : rhomboedrischer Winkel von Perowskit-Strukturen mit rhomboedrischer Symmetrie |
| Γ | Halbwertsbreite, Einheit entspricht der Einheit des Funktionsarguments der beschriebenen Funktion |
| ε | Permittivität, Einheit: $\text{C V}^{-1} \text{m}^{-1}$ |
| ε_{lok} | Lokale Polarisierbarkeit, Einheit: $\text{C V}^{-1} \text{m}^{-1}$ |
| ε_0 | Permittivität des Vakuums, $\varepsilon_0 \approx 8,854\,187\,81 \cdot 10^{-12} \text{C V}^{-1} \text{m}^{-1}$ |
| ε_r | Relative Permittivität, einheitenlos |
| $\varepsilon_{r,\text{max}}$ | Maximale relative Permittivität, einheitenlos |
| ε_{tet} | Lokale Polarisierbarkeit der tetragonalen Phase, Einheit: $\text{C V}^{-1} \text{m}^{-1}$ |
| λ | Wellenlänge, Einheit: \AA |
| ξ | Korrelationslänge, Einheit: \AA |

| | |
|-----------------------|--|
| π | Kreiszahl, $\pi \approx 3,141\,592\,6$ |
| ρ | Teilchendichte, Einheit: \AA^{-3} |
| σ | Streuquerschnitt, Einheit: b |
| σ_{abs} | Absorptionsquerschnitt, Einheit: b |
| σ_{coh} | Kohärenter Streuquerschnitt, Einheit: b |
| σ_{inc} | Inkohärenter Streuquerschnitt, Einheit: b |
| τ | Korrelationszeit, Einheit: s |
| ω | Kreisfrequenz, Einheit: s^{-1} |
| Ω | Raumwinkel, Einheit: sr |
| Ω' | Raumwinkel nach der Streuung, Einheit: sr |

Nicht-SI-Einheiten

- Å Ångström: Kristallographische Längeneinheit, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
- b Barn: Häufig genutzte Einheit für Streuquerschnitte von Teilchen und Atomen,
 $1 \text{ b} = 10^{-28} \text{ m}^2$
- r. l. u. Reziproke Gittereinheiten (engl. reciprocal lattice units): Hilfseinheit in der
Kristallographie, definiert in Abhängigkeit von der Kristallstruktur der Probe
- w. E. Willkürliche Einheiten: In Streuexperimenten werden Intensitäten in der Regel
nicht kalibriert, da häufig nur die relative Intensität von Bedeutung ist. Daher
wird die relative Intensität in w. E. angegeben.

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der atomaren Struktur und Dynamik des bleifreien Relaxor-Ferroelektrikums $0,964\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{--}0,036\text{BaTiO}_3$ (NBT-3,6BT). Ein besonderer Fokus liegt dabei auf den Verkipnungen der Sauerstoffoktaeder, die eng mit den polaren Nanoregionen zusammenhängen.

Zunächst wird die Temperaturabhängigkeit der Oktaederverkippungsordnung mithilfe elastisch diffuser Neutronenstreuung an einem NBT-3,6BT-Einkristall untersucht. Um die Volumenanteile der verschiedenen Oktaederverkippungssysteme zu bestimmen, wird die Intensität der zugehörigen Überstruktureflekt herangezogen. Die Phasenanteile der rhomboedrischen, tetragonalen und kubischen Komponenten hängen stark von der Temperatur ab: Nahe bei Raumtemperatur dominiert die rhomboedrische Phase, der Phasenanteil nimmt jedoch mit zunehmender Temperatur ab. Die tetragonale Phase dominiert im mittleren Temperaturbereich bis etwa 700 K. Da die Abnahme des tetragonalen Phasenanteils bei hoher Temperatur nicht sehr ausgeprägt ist, enthält die makroskopisch kubische Phase 200 K über dem Phasenübergang von tetragonal zu kubisch immer noch über 30 % der tetragonalen Phase.

Weiterhin werden die Korrelationslängen der rhomboedrischen und tetragonalen Domänen aus den Profilen der Überstruktureflekt ermittelt. Hierfür ist es notwendig, unterhalb von 480 K zwei Komponenten der rhomboedrischen Überstruktureflekt in das Verfeinerungsmodell einzubeziehen, sodass sich zwei Korrelationslängen auf unterschiedlichen Längenskalen ergeben. Die Korrelationslängen der rhomboedrischen Domänen liegen bei 310 K über 10 Å bzw. 100 Å und nehmen mit zunehmender Temperatur kontinuierlich ab. Die Größe der tetragonalen Domänen ändert sich nur geringfügig zwischen 6 Å und 15 Å. Sie bleibt durchgehend kleiner als die der rhomboedrischen Domänen. Bemerkenswert ist, dass die Korrelationslänge der tetragonalen Domänen dieselbe Temperaturabhängigkeit zeigt wie der tetragonale Phasenanteil. Aus diesen Ergebnissen folgt, dass in eine rhomboedrische Matrix eingebettete, tetragonale Plättchen bei Raumtemperatur ein wesentliches Merkmal der Mikrostruktur sind. Diese tetragonalen Plättchen werden durch die lokale A-Kationenordnung chemisch festgehalten und sind häufig von einer kubischen

Übergangsphase umgeben. Die Dicke der tetragonalen Plättchen ändert sich mit der Temperatur. Die Dicke der kubischen Zwischenlagen nimmt oberhalb des makroskopischen Phasenübergangs von rhomboedrisch zu tetragonal zu und führt zum Zusammenwachsen der kubischen Regionen bei hoher Temperatur, wenn die kubische Phase die Hauptkomponente der Matrix ist.

Darüber hinaus findet sich eine klare Korrelation zwischen der quadratischen Dicke der tetragonalen Plättchen und der dielektrischen Permittivität. Diese Korrelation wird als Hinweis auf eine erhöhte Polarisierbarkeit des gedehnten und verzerrten Gitters im Zentrum der tetragonalen Plättchen interpretiert. Aufgrund des Zusammenhangs zwischen Verkipplungsordnung und A-Kationenordnung könnte dies ein Ansatzpunkt sein, um die dielektrischen Eigenschaften von $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 über die chemische Ordnung gezielt einzustellen.

Die lokale Dynamik von NBT-3,6BT steht im Mittelpunkt des zweiten Teils der Studie. Um sie näher zu beleuchten, werden Messungen der quasielastischen Neutronenstreuung (QENS) an demselben Einkristall durchgeführt. Die Daten werden anschließend zusammen mit *Ab-initio*-Molekulardynamik-Simulationen von reinem $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT) mit 001- und 111-Kationenordnung ausgewertet. Der quasielastische Anteil der Neutronenstreuendaten wird mit einer Linearkombination von berechneten Spektren reproduziert. Die Temperaturskala muss dafür hauptsächlich aufgrund des starken Einflusses der Bariumdotierung angepasst werden. Das 001-geordnete NBT wird aufgrund der bevorzugten c^+ -Verkipplung als Modellsystem für die tetragonalen Plättchen in NBT-3,6BT herangezogen. Analog dazu wird 111-geordnetes NBT, das $a^-a^-a^-$ -Verkipplungen bevorzugt, als Modellsystem für die rhomboedrische Matrix verwendet. Für die Reproduktion der gemessenen QENS-Spektren ist ein bemerkenswert hoher Anteil von 001-geordnetem NBT erforderlich. Dies zeigt, dass die Relaxationsdynamik in NBT-3,6BT in den tetragonalen Plättchen konzentriert ist.

Die genauere Analyse der *Ab-initio*-Molekulardynamik-Trajektorien bestätigt eine Korrelation der Bismut- und Sauerstoffdynamik. Als Ordnungsparameter für gleichphasige und gegenphasige Verkipplungen werden die Strukturfaktoren der Überstruktureflexe $\frac{1}{2}(310)$ und $\frac{1}{2}(311)$ herangezogen. Mithilfe dieser Ordnungsparameter werden die verschiedenen Abschnitte charakterisiert, die innerhalb der *Ab-initio*-Molekulardynamik-Simulationen beobachtet werden. Dabei werden grundlegende Unterschiede zwischen quasistabilen und chaotischen Abschnitten aufgezeigt. Chaotische Abschnitte auf der Zeitskala mehrerer Pikosekunden, während derer sich die lokale Verkipplungsordnung ständig ändert, liefern den größten Beitrag zur quasielastischen Intensität. Sie werden als angeregter Zustand

der tetragonalen Plättchen interpretiert, deren Relaxation zurück in einen quasistabilen Zustand die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften von NBT-3,6BT im Bereich von 100 GHz bis einigen Terahertz verursacht. Das paraelektrische Verhalten von NBT-3,6BT bei Temperaturen oberhalb von etwa 540 K ergibt sich dann aus der Abwesenheit von quasistabilen Abschnitten, die bei niedrigeren Temperaturen den Zerfall der induzierten Polarisierung verhindern. Somit führt auch die Untersuchung der atomaren Dynamik von NBT-3,6BT zu dem Ergebnis, dass die Relaxoreigenschaften von den tetragonalen Plättchen ausgehen.

1 Einleitung

Im Folgenden wird zunächst ein Überblick über ferroelektrische Materialien und deren Anwendungen gegeben. Ein besonderer Fokus liegt auf bleifreien Ferroelektrika und im Speziellen $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$ (NBT-BT). Schließlich werden daraus die Ziele der vorliegenden Arbeit abgeleitet.

1.1 Ferroelektrika

Ferroelektrika sind Materialien, denen durch Anlegen eines elektrischen Feldes eine Polarisation aufgeprägt werden kann. Diese bleibt auch dann erhalten, wenn das äußere Feld entfernt wird. Darüber hinaus weisen Ferroelektrika eine starke elektromechanische Kopplung auf, die sich in piezoelektrischen Eigenschaften manifestiert. Das bedeutet, dass sie beim Anlegen eines elektrischen Feldes (bzw. einer Spannung) eine Längenänderung erfahren. Umgekehrt kann durch Druck eine elektrische Spannung erzeugt werden.

1.1.1 Bleibasierte und bleifreie Ferroelektrika

Das ferroelektrische Material, das sich zuerst am Markt durchsetzen konnte, ist $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT). Es weist relativ schwach temperaturabhängige, ausgeprägte ferroelektrische Eigenschaften auf.¹ Diese basieren im Wesentlichen auf der Elektronenstruktur des Pb^{2+} -Ions, das über ein freies Valenzelektronenpaar verfügt. Diese Eigenschaft des Bleis wird auch in weiteren, später entwickelten Ferroelektrika ausgenutzt. Dazu zählen u. a. $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) und PbTiO_3 -dotiertes PMN. Schon seit langer Zeit werden bleibasierte Ferroelektrika kommerziell eingesetzt und dominieren bis heute den Markt.^{2,3} Allerdings ist Blei gesundheits- und umweltschädlich.^{3–10} Seine Verwendung wurde daher in den letzten Jahrzehnten stark reglementiert und soll in einigen Wirtschaftsräumen grundsätzlich verboten werden.^{8–13} Die Wissenschaft unternimmt unterdessen große Anstrengungen, bleifreie Alternativen zu finden und zur Marktreife zu entwickeln.^{3,7,12,14} Die allerersten Produkte

auf Basis von bleifreien Ferroelektrika werden zur Zeit in den Markt eingeführt.^{9,15} Wie die Lebenszyklusanalyse von Ibn-Mohammed et al.¹⁶ zeigt, darf „bleifrei“ in diesem Zusammenhang jedoch nicht mit „ökologisch unbedenklich“ verwechselt werden.

1.2 Anwendungen von Ferroelektrika

Neben ihren funktionalen Eigenschaften sind Ferroelektrika aus weiteren Gründen für vielfältige Anwendungen attraktiv: Sie sind einfach, kompakt, preisgünstig und äußerst zuverlässig.¹⁷ Somit können sie leicht an die Anforderungen verschiedenster Anwendungsbereiche angepasst werden. Bei den Anwendungen, die von der Ferroelektrizität an sich Gebrauch machen, ist zuerst nichtflüchtiger Speicher zu nennen, bei dem die ferroelektrische Polarisierung als binäre Zustandsgröße dient.^{17–22} Die pyroelektrischen Eigenschaften ferroelektrischer Materialien werden z. B. in Temperatursensoren bzw. Infrarotdetektoren und Wärmebildkameras ausgenutzt.^{18,19,23,24}

Die Mehrzahl der Anwendungen basiert jedoch auf dem piezoelektrischen Effekt bzw. dem inversen piezoelektrischen Effekt, da die elektromechanische Kopplung auf vielfältige Weise genutzt werden kann. So gibt es neben Aktoren, die besonders zur kontrollierten Erzeugung hoher Kräfte geeignet sind, auch hochgenaue Positioniersysteme und adaptive Dämpfungssysteme in verschiedenen Anwendungsbereichen.^{17,18,21,23,24} Als Beispiele sind hier Druckköpfe, Kraftstoffeinspritzsysteme, Kameraverschlüsse und Autofokussysteme zu nennen.^{17,18,21,23,25}

Die praktischen Einsatzmöglichkeiten werden allerdings dadurch begrenzt, dass pro Zyklus nur kleine Längenänderungen bzw. elektrische Spannungen erzeugt werden können.^{17,26} Durch hochfrequentes Zyklieren lassen sich aber insbesondere im hörbaren und Ultraschallbereich hohe Leistungen erzielen. Auch die Konstruktion von hochgenauen Linearmotoren und rotatorischen Motoren ist so möglich.^{17,18,21,22,24} Aufgrund der vorteilhaften Eigenschaften bei Frequenzen im hörbaren Bereich gehörten Grammophone zu den ersten bedeutenden Anwendungsgebieten von Ferroelektrika, ebenso wie (Hochton-)Lautsprecher und miniaturisierte Mikrofone.^{17,19,25,26} Dazu kommen heutzutage Sensoren verschiedenster Art, u. a. Drucksensoren, Beschleunigungsmesser sowie andere Kraftmesser aus den Bereichen Luft- und Raumfahrt, Medizin und Industrie.^{17,18,22–24,26,27} Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet sind Ultraschallwandler für die Materialprüfung oder die medizinische Diagnostik.^{17,21,22,25–27} Auch die Anwendung in Flüssigkeiten ist möglich, so z. B. in Ultraschallbädern, Hydrophonen, Echoloten und Sonaren.^{17,21–27}

Weitere Anwendungen gibt es im Bereich der Materialbearbeitung, insbesondere zum Ultraschall-Schneiden, -Schweißen und -Löten.²⁶

Die Nutzung von Oberflächenwellen ermöglicht u. a. die Konstruktion von Verzögerungsleitungen im Bereich der Datenverarbeitung und Komponenten für Videorekorder. Dazu kommen elektromechanische Frequenzfilter für verschiedenste Funktechnologien, wie z. B. Radio- und Fernsehempfänger, Fernbedienungen, Mobiltelefone oder Radiofrequenz-Identifikation (RFID).^{17,18,21–23,26} Durch Übertragung von Vibrationen von einem Piezoelektrikum auf ein zweites kann die elektrische Spannung transformiert werden. Solche kompakten Transformatoren wurden beispielsweise in Farbfernsehern und Laptop-Bildschirmen verwendet.^{18,21,23,24} Analog dazu können auch Vibrationen in eine Wechselspannung umgewandelt werden, die aus anderen Quellen stammen. So können ferroelektrische Materialien im Bereich des Energy Harvesting genutzt werden.^{21,22,28}

Schließlich ist auch schon seit langer Zeit die Möglichkeit bekannt, durch Kompression gepolter Ferroelektrika Zündfunken zu erzeugen. Solche Systeme finden u. a. in Zündkerzen für Benzinmotoren, Raumheizungen, Gasherden, Lötbrennern und Feuerzeugen Anwendung.^{17,23,26} Im Extremfall kann auf ähnliche Weise sogar die Energie einer Explosion genutzt werden, um einen starken Strom- bzw. Spannungspuls zu erzeugen.^{17,22} Im Zusammenhang mit der Entdeckung des BaTiO₃ (BT) ist die hohe dielektrische Permittivität zu nennen, die Ferroelektrika nicht zuletzt für die Anwendung in Kondensatoren interessant macht.^{17,18,22,26}

Weiterhin können auch solche Materialeigenschaften genutzt werden, die nur indirekt mit den ferroelektrischen Eigenschaften zu tun haben. Dazu zählt beispielsweise der für Keramiken ungewöhnliche positive Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstands, der bei einigen Ferroelektrika auftritt. Das bedeutet, dass der elektrische Widerstand mit steigender Temperatur zunimmt, wodurch z. B. Temperaturregelung oder Strombegrenzung möglich sind.^{17,19} Auch die nichtlinearen optischen Eigenschaften von Ferroelektrika können für praktische Anwendungen genutzt werden, insbesondere auch zur Frequenzverdopplung von (Laser-)Licht.¹⁹ Schließlich wurde auch die Nutzung des elektrooptischen Effekts, also der Abhängigkeit des Brechungsindex von der angelegten Spannung, in Erwägung gezogen. Die möglichen Anwendungen reichen bis hin zu holographischem Speicher, Shutter-Brillen, ferroelektrischen Displays und Modulatoren für die optische Datenübertragung.^{17–19,22,23}

Vergleichsweise exotisch sind Anwendungen des photoelastischen Effekts, also der Abhängigkeit des Brechungsindex vom (mechanischen) Spannungszustand. Dieser Effekt

kann beispielsweise für gepulste Lichtquellen genutzt werden.²² Daneben tritt auch der sogenannte photorefraktive Effekt auf. Das bedeutet, dass sich der Brechungsindex eines Materials durch Belichtung verändern lässt. Anwendungen dieses Effekts finden sich insbesondere im Bereich der optischen Datenübertragung.²² Ein wichtiger Trend geht derzeit zur Miniaturisierung. So stoßen einerseits funktionale dünne Schichten auf wachsendes Interesse, u. a. im Bereich Funk und Telekommunikation.^{17,21,22} Andererseits spielen integrierte mikroeletromechanische Systeme (MEMS) eine immer größere Rolle.^{18,20–22}

1.2.1 Anwendungen bleifreier Ferroelektrika

Da die bleibasierten Ferroelektrika über Jahrzehnte optimiert wurden, ist es nicht weiter verwunderlich, dass bleifreie Materialien deren Eigenschaften auch nach einigen Jahren Entwicklungszeit noch nicht erreichen.^{6,27} Zudem sind neben den elektromechanischen Eigenschaften, die bei der Suche nach Alternativen zunächst im Fokus stehen, auch weitere Eigenschaften wie z. B. Zuverlässigkeit und Herstellungskosten von großer Bedeutung.^{9,12,13,29} Um für marktfähige Anwendungen attraktiv zu sein, müssen bleifreie Ferroelektrika die bleibasierten Keramiken jedoch nicht zwingend imitieren – sie weisen auch spezifische Vorteile auf, die sie für bestimmte Anwendungen interessant machen können.⁹ So können die geringere Dichte und die besseren mechanischen Eigenschaften bleifreier Keramiken für Hochfrequenzanwendungen von Vorteil sein.^{5,13} Auch Anwendungen bei höheren Temperaturen sind mit einigen bleifreien Materialien eher vorstellbar.^{5,9,15,27} Im Bereich des Energy Harvestings, in dem eine große Verbreitung der Produkte zu erwarten ist, sind nicht zuletzt aus Umweltschutzgründen bleifreie Materialien vorzuziehen.^{9,30,31}

Schon 2004 wurden Anwendungsmöglichkeiten bleifreier Keramiken als Hochfrequenz-Ultraschallwandler diskutiert.⁵ Zwischenzeitlich konnte bereits ein medizinischer Ultraschallwandler als Prototyp präsentiert werden.^{3,9,32} Aktoren, Kondensatoren und Hochleistungsanwendungen wurden als weitere mögliche Anwendungsbereiche genannt, ebenso wie Resonatoren, Filter und Sensoren.^{7,11,29,33–36} Druckköpfe, Ultraschallmotoren und auch verschiedene MEMS wurden bereits als Prototypen realisiert.¹⁵ Daneben scheinen auch elektrooptische Anwendungen und Positionierungssysteme umsetzbar zu sein.⁷ Abgesehen von seiner Hauptanwendung in Kondensatoren wurde BT auch für Sonare eingesetzt.^{7,11} Klopfensoren auf der Basis von $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ (KNN) sind inzwischen auf dem Markt erhältlich.¹⁵

1.2.2 Anwendungen von $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ -basierten Ferroelektrika

NBT-BT-basierte Materialien³⁷ zählen zu den vielversprechendsten Systemen für industrielle Anwendungen^{10,30,32,38,39} und erste Produkte sind auf dem Markt.^{9,15} Von $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT) abgeleitete Materialien könnten aufgrund ihrer Eigenschaften für Aktoren, Ultraschallwandler und Beschleunigungsmesser infrage kommen.^{11,12,15,32,40–42} Erste Ultraschallbäder wurden auch bereits bis zur Marktreife entwickelt, Aktoren und Ultraschallwandler erfolgreich als Prototyp getestet.^{9,15,43} Weiterhin scheinen sie für Hochleistungsanwendungen, wie z. B. Ultraschallmotoren und Transformatoren, gut geeignet zu sein.^{10,44–48} Dazu kommen pyroelektrische Sensoren, abstimmbare Mikrowellenbauteile für die Datenübertragung per Funk sowie Anwendungen in den Bereichen MEMS und Energy Harvesting.^{30,31,38,39,49–53} Weiterhin scheint die Anwendung in Hochleistungskondensatoren möglich.^{33,54–57} Auch NBT-basierte Materialien mit positivem Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstands sind bekannt.⁵⁸ Zudem konnte ein piezo-optischer Effekt, also die Druckabhängigkeit der Doppelbrechung, in NBT nachgewiesen werden.⁵⁹ Aufgrund des geringen erforderlichen Drucks um 1 MPa ist auch diese Eigenschaft für praktische Anwendungen zugänglich.

Eine weitere nutzbare Eigenschaft einiger NBT-basierter Materialien wurde erst kürzlich herausgearbeitet: die Sauerstoffionenleitfähigkeit, die für die Ausnutzung der ferroelektrischen oder piezoelektrischen Eigenschaften oft hinderlich ist.^{60–66} Durch sie ergeben sich jedoch neue Anwendungsmöglichkeiten für Brennstoffzellen und Sauerstoffsensoren. Auch die piezo-(photo-)katalytische Aktivität von NBT profitiert von einer hohen Leitfähigkeit.⁶⁷ Dazu kommt die mögliche Verwendung von NBT als Anodenmaterial für Natriumionenbatterien oder auch für chemische Sensoren.^{68,69} Selbst magnetische Eigenschaften wurden nicht nur theoretisch vorhergesagt, sondern auch experimentell bestätigt.^{70–72} Schließlich zeigt NBT-BT auch im Hinblick auf eine mögliche Verwendung als biokompatibles Material vielversprechende Eigenschaften.⁷³

1.3 Ziele dieser Arbeit

Bleibasierte Ferroelektrika sind derzeit weit verbreitet, sollen aber nicht zuletzt aufgrund ihrer Toxizität möglichst bald durch bleifreie Alternativen ersetzt werden. Unter den bleifreien Ferroelektrika zählen NBT-basierte Materialien in dieser Hinsicht zu den vielversprechendsten Kandidaten. Sie werden auch bereits in ersten Anwendungen eingesetzt. Allerdings muss auch in vielen weiteren Bereichen Ersatz für die bleibasierten Ferroelektri-

ka gefunden werden. Um die bleifreien Materialien hierfür attraktiver zu machen, müssen ihre Eigenschaften noch besser auf die Anforderungen der verschiedenen Anwendungen optimiert werden.

In einem ersten Schritt ist für diese Optimierung ein besseres Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen vonnöten. Im Unterschied zum weitaus besser erforschten PZT zeigt NBT-BT eine Frequenzabhängigkeit der ferroelektrischen Eigenschaften. Insofern besteht eine Gemeinsamkeit mit PMN, das als typisches Relaxor-Ferroelektrikum angesehen wird. Daher wird auch NBT-BT häufig als Relaxor bezeichnet. Im Detail erfüllt NBT-BT jedoch nicht alle Kriterien der gängigen Definition, da das Maximum der Permittivität nicht frequenzabhängig ist. Folglich ist davon auszugehen, dass sich auch die Ursprünge der hohen Permittivität und deren Frequenzabhängigkeit unterscheiden. Ein besseres Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von NBT-BT könnte demnach neue Ansatzpunkte für die Anpassung der Materialeigenschaften aufzeigen.

Die vorliegende Dissertation widmet sich den Struktur-Eigenschafts-Beziehungen des Ferroelektrikums NBT-BT auf Längenskalen zwischen einem und einigen hundert Nanometern und wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 595 („Elektrische Ermüdung in Funktionsmaterialien“) angefertigt. Sie nutzt verschiedene Methoden der Neutronenstreuung in Verbindung mit Molekulardynamik-Simulationen, um neue Einblicke in die atomare Struktur und Dynamik dieses Materials zu gewinnen. Damit ergänzt sie einerseits kristallographische Experimente, elektronenmikroskopische Untersuchungen der lokalen Kristallstruktur und Domänenkonfigurationen sowie atomistische Simulationen. Andererseits erweitert sie das Bild, das durch die bisherigen Untersuchungen mittels Neutronenstreuung und optischer Spektroskopie von der atomaren Dynamik gewonnen werden konnte.

Konkret bedient sie sich zunächst der diffusen Neutronenstreuung an einem Einkristall bei verschiedenen Temperaturen. Aus den Intensitäten und Profilen von Überstrukturreflexen werden Rückschlüsse auf die vorhandenen Phasen und die vorliegende Mikrostruktur gezogen. Außerdem werden quasielastische Neutronenstreuung und *Ab-initio*-Molekulardynamik zur Analyse der lokalen Dynamik genutzt. Beide Teile dieser Arbeit zeigen schließlich die besondere Bedeutung der tetragonalen Plättchen für die ferroelektrischen Eigenschaften von NBT-BT.

2 Stand der Forschung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist das Relaxor-Ferroelektrikum $0,964\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3 - 0,036\text{BaTiO}_3$ (NBT-3,6BT). Dieses Kapitel widmet sich zunächst den Eigenschaften von Ferroelektrika im Allgemeinen. Anschließend wird der Stand der Forschung zu Struktur und Eigenschaften von NBT-3,6BT und verwandten Materialien dargestellt.

2.1 Ferroelektrika

Als Ferroelektrika werden Materialien bezeichnet, denen durch ein äußeres elektrisches Feld \mathbf{E} eine Polarisation \mathbf{P} aufgeprägt werden kann, die auch bei Wegnahme des äußeren Feldes erhalten bleibt. Im Unterschied zu Pyroelektrika kann die Polarisation von Ferroelektrika durch Umpolung des angelegten Feldes umgekehrt werden.²⁶ Aus energetischen Gründen enthält ein gepoltes ferroelektrisches Material fast immer mehrere homogene Bereiche mit einheitlicher Orientierung der Polarisation (Domänen). Die Polarisationen verschiedener Domänen in einem nicht oder unvollständig gepolten Material sind unterschiedlich orientiert und teilweise antiparallel. Kleine Änderungen der makroskopischen Polarisation erfolgen im Wesentlichen durch Änderungen der Domänengröße.^{20,74} Bei der Erwärmung eines ferroelektrischen (bzw. pyroelektrischen) Materials, dem zuvor eine Polarisation aufgeprägt wurde, geht diese in der Regel durch einen Phasenübergang in eine nicht-ferroelektrische Phase verloren. Die Temperatur, bei deren Überschreitung das Material den größten Teil seiner Polarisation verliert, wird Depolarisationstemperatur T_d genannt.⁷⁵

Die Fähigkeit eines Materials, ein elektrisches Feld in eine Polarisation umzusetzen, wird als Permittivität $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ bezeichnet. Hierbei sind ε_0 die Permittivität des Vakuums und ε_r die relative Permittivität des Materials. Weiterhin ist die Permittivität die Proportionalitätskonstante zwischen der dielektrischen Verschiebung \mathbf{D} und dem elektrischen Feld im Material:

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.1)$$

Die Permittivität kann beispielsweise in der Nähe kristallographischer Phasenübergänge eine starke Temperaturabhängigkeit zeigen, ist aber im Allgemeinen insbesondere von der Messfrequenz f abhängig. Die Frequenzabhängigkeit ist auf verschiedene Beiträge zurückzuführen. Bei niedrigen Frequenzen bzw. einem statischen Feld tragen Elektronen, Ionen, Dipole und Raumladungen zur Polarisierung eines Materials bei.²³ Die Trägheit der jeweiligen Ladungsträger führt bei höheren Frequenzen zu Relaxationsprozessen. Dadurch nehmen die genannten Beiträge oberhalb charakteristischer Frequenzen deutlich ab, bis im Bereich von 10^{15} Hz der elektronische Beitrag dominiert.⁷⁴

2.1.1 Relaxor-Ferroelektrika

Eine besondere Klasse innerhalb der Ferroelektrika sind die sogenannten Relaxor-Ferroelektrika (kurz: Relaxoren), denen aufgrund ihrer Eigenschaften eine Relaxation zugeschrieben wird.²¹ Als Relaxation wird eine monotone Annäherung an einen Gleichgewichtszustand nach einer Anregung bezeichnet. Im Fall der Relaxor-Ferroelektrika ist dies die Relaxation der dielektrischen Polarisierung nach einer Änderung des äußeren elektrischen Feldes.⁷⁶ Cross⁷⁷ nennt drei Eigenschaften von PMN, die für Relaxor-Ferroelektrika charakteristisch sind: eine starke Frequenzdispersion der Permittivität, eine kontinuierliche Abnahme der ferroelektrischen Eigenschaften mit zunehmender Temperatur und eine hohe makroskopische Symmetrie bei tiefer Temperatur. Relaxoren weisen im Gegensatz zu klassischen Ferroelektrika insbesondere eine Abhängigkeit des Permittivitätsmaximums von der Messfrequenz auf.

Zur Erklärung der besonderen dielektrischen Eigenschaften bleibasierter Relaxoren können verschiedene atomistische Modelle herangezogen werden.^{78–84} Ein besonders häufig bemühtes Bild, mit dem die Relaxationen veranschaulicht werden, sind die sogenannten polaren Nanoregionen (PNR).^{85–95} Dabei handelt es sich um winzige Domänen, die sich innerhalb einer unpolaren Matrix frei bewegen und dadurch ihre Polarisierung ändern können. Innerhalb dieser PNR weisen die Verschiebungen der Blei-Kationen in dieselbe Richtung.⁷⁶

Bei Experimenten mittels Röntgen- und Neutronenstreuung wurden die PNR mit der diffusen Streuung in der Nähe der Fundamentalreflexe (Reflexe mit geradzahligem h , k , und l ; vgl. Abschnitt 3.1.3) in Verbindung gebracht.⁹² Diese diffuse Streuung reagiert auf das Anlegen eines elektrischen Feldes an die Probe, wodurch der Zusammenhang mit den dielektrischen Eigenschaften hergestellt wird. Am Beispiel von $\text{PbMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ konnte zudem gezeigt werden, dass die diffuse Streuung dynamischen Ursprungs ist.⁹⁶ Als mögli-

che Ursache wurden Fluktuationen von einzelnen Dipolen oder von ganzen PNR genannt. Im Fall von PMN konnte eine Korrelation zwischen der Intensität der quasielastischen Neutronenstreuung (QENS) und der dielektrischen Permittivität dokumentiert werden.⁹⁷ Darüber hinaus war nur unterhalb der Burns-Temperatur,^{98–100} die mit der Bildung von PNR in Verbindung gebracht wird, ein QENS-Signal zu beobachten. Die Umorientierung von Dipolen durch lokale Diffusion von Pb^{2+} -Ionen^{101,102} und dynamische PNR¹⁰³ wurden als mögliche Ursachen vorgeschlagen. Ähnliche Beobachtungen konnten an mit 32 % PbTiO_3 dotiertem PMN gemacht werden.¹⁰⁴ In diesem Fall ist besonders hervorzuheben, dass das dotierte System im Gegensatz zu undotiertem PMN einen ferroelektrischen Phasenübergang besitzt, bei dem die Breite der QENS ein Maximum aufweist. Auch bei Messungen der QENS von mit PbTiO_3 dotiertem $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ wurde eine Korrelation von QENS-Intensität und dielektrischer Permittivität festgestellt.¹⁰⁵ In diesem System gelang es zudem, zwei dynamische Komponenten der diffusen Streuung zu unterscheiden, die verschiedene Abhängigkeiten von Temperatur und elektrischem Feld zeigen.¹⁰⁶

Trotz zahlreicher experimenteller Hinweise ist die Verbindung der PNR mit der diffusen Streuung in der Nähe der Fundamentalreflexe jedoch noch nicht allgemein akzeptiert.¹⁰⁷ Zudem wird das klassische Bild der PNR als starre Einheiten innerhalb einer unpolaren Matrix durch neuere Studien zunehmend infrage gestellt,¹⁰⁸ da die Beobachtungen ebenso gut durch dynamisch fluktuierende, kurzreichweitige Korrelationen von Dipolen erklärt werden können.¹⁰⁹

2.1.2 Ferroelektrika mit Perowskitstruktur

Eine weitere wichtige Klasse innerhalb der Ferroelektrika sind solche mit Perowskitstruktur.²⁶ Der Prototyp dieses Strukturtyps ist das Mineral Perowskit (CaTiO_3). Die leicht idealisierte Grundstruktur weist ein kubisches Kristallgitter und die Stöchiometrie ABO_3 auf. Die Atompositionen sind $\text{A}(0,0,0)$, $\text{B}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ und $\text{O}(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Jeder B -Platz liegt in der Mitte eines Sauerstoffoktaeders. Die A -Plätze liegen zwischen den Oktaedern und sind kuboktaedrisch von Sauerstoff koordiniert. Die Sauerstoffoktaeder in benachbarten Einheitszellen sind über ihre Ecken verknüpft. Die Raumgruppe der idealisierten Perowskitstruktur lautet $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Da diese Raumgruppe ein Inversionszentrum besitzt, ist sie unpolar. Aus ihr können z. B. durch Verschiebung von Kationen, durch Drehung der Sauerstoffoktaeder oder durch Verzerrung der Einheitszelle polare Strukturen mit niedrigerer Symmetrie abgeleitet werden. Darunter fallen u. a. tetragonale Strukturen mit den Raumgruppen $\text{P}4\text{mm}$ und $\text{P}4\text{bm}$, eine rhomboedrische Struktur mit der Raumgruppe $\text{R}\bar{3}\text{c}$, eine orthorhombische Struktur mit der Raumgruppe Pnma und eine monokline

Struktur mit der Raumgruppe Cc .

Durch die Reduktion der Symmetrie verändert sich oft auch die Größe und/oder Lage der Einheitszelle nach kristallographischer Definition.¹¹⁰ So führt beispielsweise die Verdrehung eines Sauerstoffoktaeders zu einer Verdrehung benachbarter Oktaeder in die entgegengesetzte Richtung, sodass sich im einfachsten Fall die Größe der Einheitszelle in zwei Richtungen verdoppelt. Tatsächlich kann diese Struktur auch durch eine um 45° gedrehte Einheitszelle beschrieben werden, deren Grundfläche lediglich doppelt so groß ist wie vor der Verdrehung. Daher ist dies die kristallographisch korrekte Beschreibung. Das hat jedoch zur Folge, dass die Beschreibungen der Einheitszellen nicht direkt vergleichbar sind. Da die Abweichungen von der kubischen Symmetrie zudem gering sind, wird zum Zweck der besseren Vergleichbarkeit häufig die sogenannte pseudokubische Aufstellung der Einheitszelle verwendet, die sich an der idealisierten Struktur orientiert.

Da die Symmetrie der idealisierten Perowskitstruktur nur im Hinblick auf einzelne Symmetrieelemente gebrochen wird, besitzen die Ionen auch nur wenige zusätzliche Freiheitsgrade, die sie nutzen können, um auf ein äußeres elektrisches Feld zu reagieren. Die tetragonalen $P4mm$ - und $P4bm$ -Strukturen erlauben eine Verschiebung nur entlang der pseudokubischen $[001]$ -Achse, die rhomboedrische $R3c$ -Struktur nur entlang $[111]$. Diese Achsen werden daher als polare Achsen bezeichnet. Aufgrund der niedrigeren Symmetrie gibt es in den orthorhombischen und monoklinen Strukturtypen mehr Freiheitsgrade, sodass Verschiebungen in unterschiedliche Richtungen möglich sind.²⁴ Diese Strukturen weisen daher keine polare Achse im obigen Sinne auf.

Grundsätzlich kann der Perowskit-Strukturtyp auch zur Beschreibung von Strukturen mit substitutioneller Unordnung verwendet werden. Bei Ferroelektrika tritt insbesondere der Fall auf, dass sich verschiedene Kationensorten die A -Gitterplätze und/oder die B -Gitterplätze teilen. In vielen Fällen ist dabei unklar, ob sie sich rein statistisch verteilen oder ob sie eine bestimmte Kationenordnung annehmen. Hierbei ist auch eine kurzreichweitige Ordnung denkbar. Für bleibasierte Relaxoren wurde der direkte Einfluss der Kationenordnung auf die dielektrischen Eigenschaften deutlich gezeigt.^{77,111,112} In den meisten Fällen existiert nur eine kurzreichweitige Ordnung.^{1,77,113–115} Die PNR werden häufig mit kleinen Inseln von geordneten Kationen identifiziert, die in eine Matrix mit vollständiger Kationenunordnung eingebettet sind. Eine solche kurzreichweitige Ordnung beeinflusst die Verschiebungen der Kationen auf den A -Plätzen^{103,111,116} und damit auch die Phasenübergangstemperaturen.⁹⁵

Ein häufig auftretendes Phänomen in Ferroelektrika mit Perowskitstruktur ist die Dre-

hung der Sauerstoffoktaeder in einer Ebene bzw. deren Verkipfung in drei Dimensionen.^{19,20} Da die Oktaeder über die Ecken verknüpft sind, können sie sich nur kooperativ drehen oder verkippen. Bei einer Drehung in einer Ebene ist die Drehrichtung benachbarter Oktaeder in dieser Ebene stets entgegengesetzt. Sobald eine Verkipfung um eine weitere Achse hinzukommt, setzt sich das Verkipfungssystem in drei Dimensionen fort. Oktaederverkipfungen gehen in der Regel mit einer leichten Verzerrung der Oktaeder einher. Auch eine graduelle Änderung der Verkipfung ist möglich, z. B. an einer Grenzfläche, ebenso wie eine periodische Modulation.^{117–120}

Eine Verkipfung der Sauerstoffoktaeder kann aufgrund des damit einhergehenden Symmetriebruchs eine polare Achse erzeugen. Ferroelektrische Verschiebungen und Oktaederverkipfungen können sogar quantitativ gekoppelt sein.^{118,121,122} Dies zeigt sich auch darin, dass die Bestimmung des lokalen Kippsystems eine etablierte Methode zur Identifikation der lokalen Symmetrie^{123–125} und damit möglicher Domänenkonfigurationen darstellt. Zur Beschreibung der Sauerstoffoktaederverkipfung in Materialien mit Perowskitstruktur wird in der Regel die Notation nach Glazer^{123,124} verwendet. Sie bezieht sich auf die Komponenten der Verkipfung um die pseudokubischen Achsen a , b und c . Gleiche Drehwinkel werden mit demselben Buchstaben angegeben. „+“ steht für gleichphasige Drehungen in übereinander liegenden Drehebene, „–“ analog dazu für gegenphasige Drehungen. Bei „0“ liegt keine Drehung um die betreffende Achse vor. Für die genannten Raumgruppen lauten die zugehörigen Verkipfungssysteme: $a^0a^0a^0$ für $Pm\bar{3}m$ und $P4mm$ (keine Verkipfung), $a^0a^0c^+$ für $P4bm$ (gleichphasige Drehung um die c -Achse), $a^-a^-a^-$ für $R3c$ (gegenphasige Drehungen um denselben Winkel um alle Achsen, entsprechend einer Drehung um die pseudokubische $[111]$ -Achse), $a^-a^-c^+$ für $Pnma$ (Drehwinkel und Phase um c -Achse abweichend) und $a^-a^-c^-$ für Cc (Drehwinkel um c abweichend). Nicht ideale Strukturen können zusätzlich ungeordnete bzw. gemischte Verkipfungen entlang einer Achse aufweisen, die mit einem „m“ gekennzeichnet werden.

2.2 Struktur und dielektrische Eigenschaften von $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3

Die Struktur-Eigenschafts-Beziehung von NBT-BT ist Gegenstand aktueller Forschung^{126–128} und steht auch im Fokus dieser Arbeit. In diesem Abschnitt werden zunächst die dielektrischen Eigenschaften von $0,964\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ – $0,036\text{BaTiO}_3$ (NBT-3,6BT) beschrieben. Anschließend werden verschiedene Aspekte der kristallographischen und mikroskopischen Struktur dargestellt.

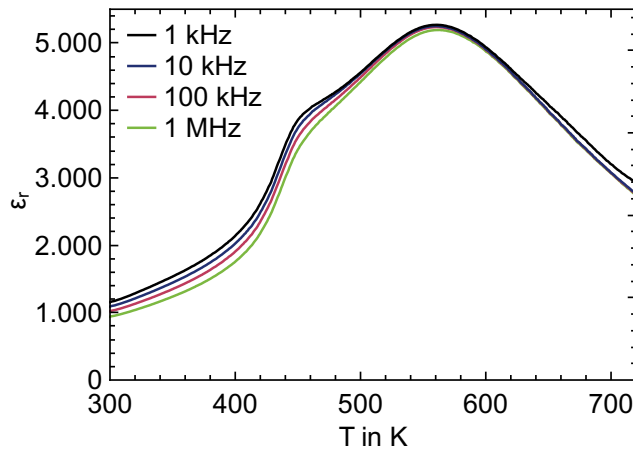


Abbildung 2.1: Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität ϵ_r von ungepoltem NBT-3,6BT, gemessen bei verschiedenen Frequenzen.

2.2.1 Dielektrische Eigenschaften

Abbildung 2.1 zeigt die dielektrische Permittivität von ungepoltem NBT-3,6BT als Funktion von Temperatur T und Messfrequenz f . Die dargestellten Daten wurden an einer einkristallinen Scheibe mit Orientierung parallel zu $\{100\}$ gemessen.¹²⁹ NBT-3,6BT weist bei Raumtemperatur eine relative Permittivität von $\epsilon_r \approx 1150$ auf ($f = 1$ kHz). Die Depolarisationstemperatur $T_d \approx 433$ K ist die Temperatur, bei der das Maximum der in Abb. 2.2 gezeigten Ableitung $\frac{d\epsilon}{dT}$ liegt.⁷⁵ Die maximale Permittivität wird bei $T_m \approx 563$ K erreicht und beträgt $\epsilon_{r, \max} \approx 5270$. Wie andere Relaxor-Ferroelektrika zeigt $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ (NBT- x BT) mit $x < 10$ % eine deutliche Frequenzdispersion der Permittivität, die in Abb. 2.1 unterhalb von ca. 500 K besonders deutlich zu sehen ist.^{129,130} Relaxortypisch ist auch das breite Permittivitätsmaximum um 550 K. Obwohl T_m , anders als im Fall von PMN, nicht von der Messfrequenz abhängt, wird NBT-BT häufig als Relaxorsystem beschrieben.^{131–137}

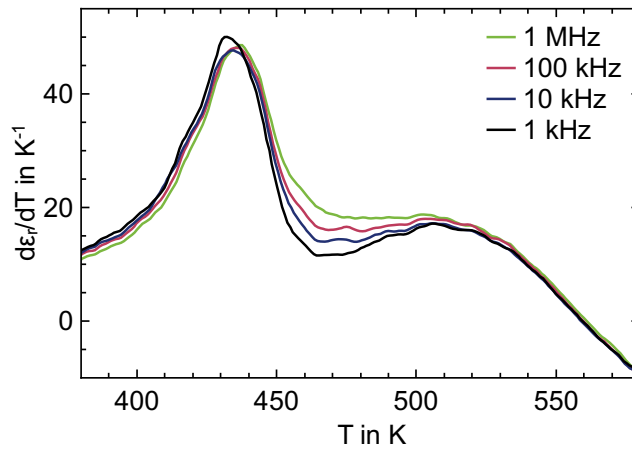


Abbildung 2.2: Ableitung der relativen Permittivität ϵ_r nach der Temperatur (geglättet).

2.2.2 Kristallographische Struktur

NBT und NBT-BT kristallisieren mit dem in Abschnitt 2.1.2 beschriebenen Perowskit-Strukturtyp.^{138,139} Die Ti^{4+} -Ionen befinden sich auf den B -Plätzen in der Mitte der Sauerstoffoktaeder. Die Kationen Na^+ , Bi^{3+} und Ba^{2+} teilen sich die A -Plätze. Die doppelt pseudokubische Einheitszelle von NBT-3,6BT ist in Abb. 2.3 mit VESTA¹⁴⁰ dargestellt, wobei die lokale Unordnung der Bi^{3+} -Positionen^{141–143} nicht berücksichtigt wurde. Für reines NBT und NBT- x BT mit $x \leq 6\%$ wurden ursprünglich mit abnehmender Temperatur die kubische $Pm\bar{3}m$ -Struktur, die tetragonale $P4bm$ -Struktur und die rhomboedrische $R3c$ -Struktur beschrieben (vgl. Abb. 2.4).^{37,144–147} $R3c$ ist die bei Raumtemperatur vorliegende, ferroelektrische Phase, die Abb. 2.3 zeigt. Für $x = 3,6\%$ liegt der pseudokubische Gitterparameter bei $a = 3,9067 \text{ \AA}$ und der rhomboedrische Winkel bei $\alpha = 89,88^\circ$.¹³⁸ In den vergangenen Jahren wurden allerdings diverse Hinweise auf das Auftreten einer monoklinen Phase mit Cc -Struktur in NBT-BT mit niedrigem Bariumgehalt beschrieben, die die zuvor genannte Abfolge der Phasen infrage stellen.^{148–159} An Grenzflächen könnte zusätzlich eine orthorhombische Phase mit $Pnma$ -Struktur auftreten.¹⁶⁰

2.2.3 Einfluss der Bariumdotierung

Die Zugabe weniger Prozent BT zu NBT hat großen Einfluss auf Struktur und Eigenschaften.^{39,161,162} Wie das in Abb. 2.4 dargestellte Phasendiagramm von ungepoltem NBT-BT

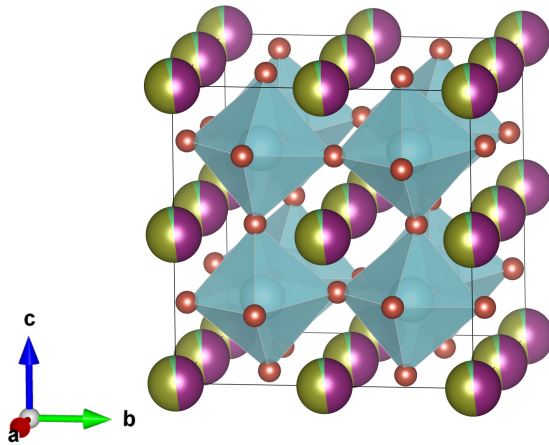


Abbildung 2.3: Modell der Raumtemperatur-Struktur von NBT-3,6BT mit Oktaederverkip-
pungen vom Typ $a^-a^-a^-$ ($R3c$ -Symmetrie). Farbschema: Na^+ : gelb, Bi^{3+} : vio-
lett, Ti^{4+} : hellblau, O^{2-} : rot.

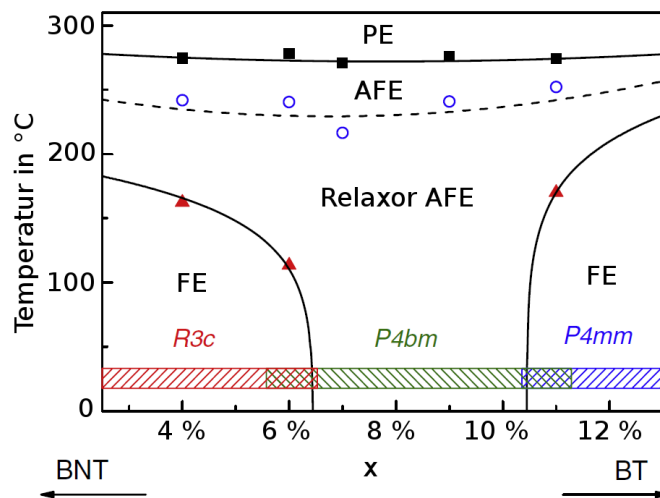


Abbildung 2.4: Phasendiagramm von ungepoltem NBT-BT (nach [145])

zeigt, verschieben sich die kristallographischen Phasenübergänge teils zu deutlich niedrigeren Temperaturen.^{163–165} Die tetragonale Struktur wird stabilisiert. Dieser Effekt findet sich auch bei gepoltem NBT-BT.³⁷ Die Abfolge der Phasenübergänge in NBT und NBT-3,6BT ist vergleichbar, wobei sich die Temperaturbereiche der diffusen Phasenübergänge durch die Zugabe von 3,6 % BT von 503 K auf ca. 463 K ($R3c \rightarrow P4bm$) und von 613 K auf 583 K ($P4bm \rightarrow Pm\bar{3}m$) verschieben. T_d und T_m von NBT-3,6BT liegen ca. 30 K bzw. 20 K unter den Phasenübergängen (vgl. Abschnitt 2.2.1). Eine morphotrope Phasengrenze, also eine vertikale Phasengrenze im Zusammensetzungs-Temperatur-Phasendiagramm,¹² findet sich zwischen 6 % und 10 % BT.^{37,145,164,166,167} Bis zur morphotropen Phasengrenze steigt die Permittivität, während die Depolarisationstemperatur abnimmt. Bei weiter zunehmender Bariumkonzentration kehrt sich dieser Trend um.^{37,58} In atomistischen Simulationen konnte gezeigt werden, dass die ferroelektrischen Eigenschaften von NBT-BT im Bereich der morphotropen Phasengrenze auf die ferroelektrische Aktivität der A-Kationen zurückzuführen sind.¹⁶⁸ Im Zusammenhang mit der oben angesprochenen Diskussion über die Symmetrie der Raumtemperaturstruktur von NBT wurde eine zusätzliche Phasengrenze bei lediglich 3 % BT vorgeschlagen.^{152,169,170} Kitanaka et al.¹⁷¹ gehen gar von einer Zerteilung der morphotropen Phasengrenze aus, wobei im Zwischenbereich $P4bm$ als stabile, ferroelektrische Phase vorliegt.

2.2.4 Kationenordnung

Bei bleibasierten Relaxoren mit Perowskitstruktur wird häufig angenommen, dass die parallele Ausrichtung der Kationen in den PNR auf die chemische Unordnung der Kationen auf den B-Plätzen zurückgeht.^{112,172,173} Dieser Ansatz ist nicht unmittelbar auf NBT-basierte Systeme übertragbar, in denen mit Ti^{4+} nur eine einzige Kationensorte die B-Plätze besetzt. Die Ausbildung einer Kationenordnung auf den A-Plätzen wäre hingegen denkbar, z. B. eine Kationenordnung analog zur Kochsalzstruktur mit abwechselnden Lagen entlang [111], die als „111-Ordnung“ bezeichnet wird. Auch abwechselnde Lagen entlang [001] („001-Ordnung“) wären möglich. Diese beiden Möglichkeiten sind in Abb. 2.5 dargestellt. Experimentell wurde im Fall von NBT die Koexistenz von Kationenordnung und -unordnung auf den A-Plätzen beobachtet,^{159,174,175} wohingegen andere Studien zu dem Schluss kamen, dass die Kationen eine langreichweitige Ordnung¹⁷⁶ oder überhaupt keine Ordnung^{62,177,178} besitzen. In Analogie zu den bleibasierten Relaxoren wird für NBT zudem häufig ein Modell mit zufällig angeordneten, chemisch geordneten Regionen in einer ungeordneten Matrix verwendet.^{179,180} Ein ähnliches Modell wurde für das eng verwandte $K_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ vorgeschlagen.¹⁸¹

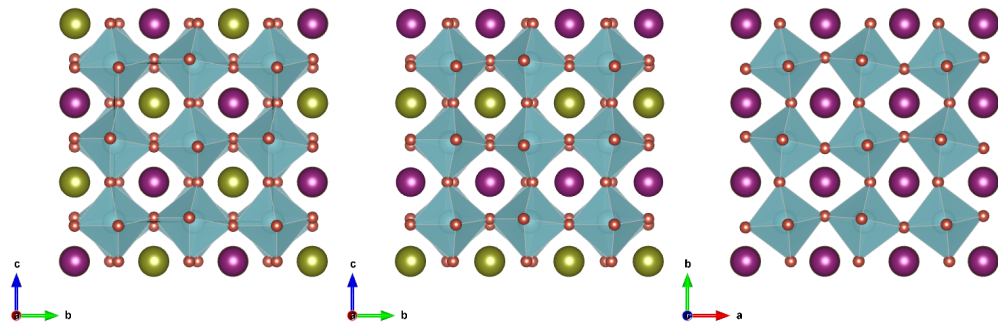


Abbildung 2.5: Grundzustand von NBT mit 111-Kationenordnung, betrachtet entlang der a -Achse (links) und mit 001-Kationenordnung, betrachtet entlang der a - und c -Achsen (Mitte bzw. rechts).

Auch im Fall von NBT-BT kamen Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zu unterschiedlichen Ergebnissen: Während Kling et al.¹⁸² keine Kationenordnung identifizieren konnten, fanden Yunfei et al.¹⁸³ Hinweise auf chemisch geordnete Regionen in einer ungeordneten Matrix. Darüber hinaus wurden verschiedene Eigenschaften von NBT-BT mit Verweis auf die Unordnung der A-Kationen erklärt (in Abgrenzung zu langreichweitiger Ordnung), insbesondere die dielektrische Dispersion^{132,184} und der diffuse Phasenübergang.¹³⁷ Auch die in Abschnitt 2.2.6 beschriebene Phasenkohärenz könnte auf lokal unterschiedliche Kationenordnungen zurückzuführen sein.

2.2.5 Sauerstoffoktaederverkippung

Verschiedene atomistische Simulationen¹²¹ und experimentelle Studien^{133,145,185,186} haben Hinweise auf eine enge Verbindung zwischen den Oktaederverkippungen und den ferroelektrischen Eigenschaften in NBT-basierten Materialien geliefert. Da die lokale Symmetrie, die im Wesentlichen vom Verkippungssystem bestimmt wird, die möglichen Polarisationsrichtungen begrenzt, ist eine solche Verbindung durchaus zu erwarten.^{26,187} Auch konnte gezeigt werden, dass die erste Koordinationsschale der Bismut-Kationen, die den größten Teil zur Polarisation beitragen, von der Verkippung abhängig ist¹⁸⁸ und dass Bi-O-Schwingungen einen wesentlichen Beitrag zur dielektrischen Antwort leisten¹⁸⁹. Schließlich haben mehrere Studien Hinweise auf eine Kopplung zwischen Phononenmoden geliefert, die mit Oktaederverkippungen und Ferroelektrizität zusammenhängen,^{121,167,190} auch wenn diese Kopplung unter Umständen nicht besonders stark ist^{191,192}.

Ein möglicher Einfluss der *A*-Kationenordnung auf die Oktaederverkippungen muss ebenfalls in Erwägung gezogen werden. Es wurde bereits mithilfe von *Ab-initio*-Simulationen gezeigt, dass in Abhängigkeit von der Kationenordnung unterschiedliche Verkippungssysteme energetisch bevorzugt sind.^{179,180} So ist der Grundzustand der Verkippung von 111-geordnetem NBT $a^-a^-a^-$, während der Grundzustand von 001-geordnetem NBT $a^-a^-c^+$ ist. Diese beiden Strukturen sind in Abb. 2.5 dargestellt. Weitere Simulationen haben bestätigt, dass die Kationenordnung auch einen wesentlichen Einfluss auf die Verkippungsdefektenergien und Verkippungsdynamik hat.^{193,194}

2.2.6 Mikrostruktur

Die Domänenstruktur von NBT-BT auf einer Längenskala von wenigen Mikrometern konnte mithilfe von Rasterkraftmikroskopie abgebildet werden.¹⁹⁵ Auf der Submikrometer-Skala wurde sie vorrangig mittels TEM untersucht. Während eine frühe TEM-Untersuchung von Soukhojak et al.¹⁹⁶ das Fehlen von Domänen in dieser Größenordnung zeigte, konnte deren Existenz später belegt werden. Ma und Tan¹⁴⁵ beobachteten eine starke Abhängigkeit der Domänenstruktur von der Zusammensetzung. Bei $x = 3,5\%$ und $x = 4\%$ dominieren rhomboedrische Domänen von ca. 100 nm. Sie werden von Domänenwänden getrennt, die parallel zu $\{100\}$ orientiert sind.^{152,197} Im Gegensatz dazu wurden bei $x = 4,5\%$ wesentlich kleinere Domänen mit einer durchschnittlichen Größe von ca. 50 nm beobachtet.¹⁹⁸ Im Fall von Keramiken mit $x = 6\%$ besitzen ca. 40 % der Körner eine Kern-Schalen-Struktur, in der die Schalenregion *P4bm*-Symmetrie besitzt.^{145,146,197} Die Form der tetragonalen Nanodomänen in dieser Region ähnelt dünnen Plättchen, die parallel zu $\{100\}$ orientiert sind. Sie könnten in eine unverzerrte kubische Matrix eingebettet sein, deren direkte Beobachtung jedoch nicht möglich war.¹⁹⁷ Wie ein TEM-Experiment an KNN-dotiertem NBT-BT gezeigt hat, kann solch eine mehrphasige Struktur sogar auf der Größenskala einiger Einheitszellen auftreten.^{199,200} Die Mikrostruktur nähert sich dann einer modulierten globalen Struktur wie z. B. dem von Levin und Reaney¹⁷⁷ für NBT vorgeschlagenen $a^-a^-a^-/a^-a^-c^+$ -Modell an.

In NBT-BT wurden nanometergroße, tetragonale (bzw. monokline^{201,202}) Plättchen mit Orientierung parallel zu $\{100\}$ als Modell verwendet, um die beobachteten Muster der diffusen Röntgen-, Neutronen- und Elektronenstreuung zu erklären.^{135,156,203–206} Solche tetragonalen Plättchen in NBT konnten von Beanland und Thomas²⁰⁷ direkt abgebildet werden. Sie konnten zeigen, dass die Plättchen inhomogen in der rhomboedrischen Matrix verteilt sind, die den Großteil des Probenvolumens ausmacht. Die tetragonalen Domänen in NBT-3,6BT wurden hingegen noch nicht direkt beobachtet. Folglich müssen für diese

Zusammensetzung verschiedene Anordnungen und lokale Umgebungen der tetragonalen Plättchen in Betracht gezogen werden.

Die verschiedenen im rhomboedrischen NBT vorliegenden Domärentypen werden durch unterschiedliche zweidimensionale Defekte getrennt.²⁰⁸ Zwischen ferroelektrischen Nanodomänen mit einer Größe von ca. 10 nm bis 50 nm wurden Zwillingsebenen mit Vorzugsorientierung entlang $\{100\}$ ^{152,177,203} und lokalem $a^-a^-c^+$ -Kippsystem nachgewiesen.^{160,209} Im Fall von NBT-3,6BT müssen die tetragonalen und kubischen Phasenanteile ebenfalls in Betracht gezogen werden. Da die $a^0a^0c^+$ -Verkippungen entlang der polaren $[001]$ -Achse entkoppelt sind, ist die Bildungsenergie für einen Stapelfehler in dieser Richtung sehr gering.¹⁹³ Solche Defekte könnten zur Ausbildung der PNR beitragen. Domänen mit unterschiedlicher kristallographischer Symmetrie können im Allgemeinen nur durch inkommensurable Grenzflächen verbunden werden, die typischerweise zwei bis drei Lagen von Oktaedern umfassen.¹⁸⁰ In speziellen Fällen sind allerdings auch verspannungsfreie Grenzflächen zwischen Domänen mit unterschiedlicher Symmetrie möglich.²¹⁰ Zudem hat Beanland²⁰⁸ vorgeschlagen, dass der Übergang von $a^-a^-a^-$ -Verkippung zu $a^0a^0c^+$ -Verkippung durch eine orthorhombische Übergangsregion mit $a^-a^-c^+$ -Verkippung erfolgt.

Ein zweidimensionales Modell der Mikrostruktur von NBT-3,6BT ist in Abb. 2.6 dargestellt. In der ersten Vergrößerung (Mitte) wird die lokale Verteilung der tetragonalen Phase im Detail gezeigt. Insbesondere zeigt sie nanometergroße, tetragonale Plättchen, von denen einige durch eine dünne, kubische Übergangsschicht von der rhomboedrischen Matrix getrennt werden. Die Pfeile deuten die lokale Polarisationsrichtung in den rhomboedrischen Domänen an. Die zweite Vergrößerung (rechts) zeigt eine mögliche Grenzfläche zwischen der rhomboedrischen Matrix und einem tetragonalen Plättchen. Der Verkippungswinkel ist zur Verdeutlichung übertrieben dargestellt. Auf die Verzerrung der Sauerstoffoktaeder in den beiden unteren Lagen sei besonders hingewiesen.

2.2.7 Streufunktion

In der Röntgen- bzw. Neutronenpulverbeugung zeigt NBT-BT die Beugungsreflexe, die für ein Material mit Perowskitstruktur charakteristisch sind.^{139,211} Da bei Raumtemperatur keine ideale kubische Perowskitstruktur vorliegt, sind Aufspaltungen einiger Reflexe zu beobachten. Bei tetragonaler Symmetrie betrifft dies insbesondere den 200-Reflex, bei rhomboedrischer Symmetrie u. a. den 111-Reflex. Alle Reflexe werden mit Bezug zur einfach pseudokubischen Einheitszelle mit $a = 3,9067 \text{ \AA}$ indiziert, sodass gilt: $1 \text{ r. l. u.} = 1,608 \text{ \AA}^{-1}$. Darüber hinaus führt das $a^0a^0c^+$ -Kippsystem zu Überstrukturreflexen an $\frac{1}{2}\{ooe\}$ -Posi-

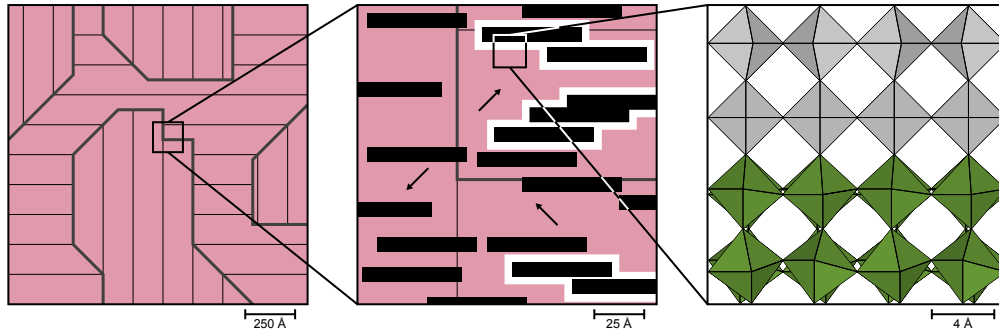


Abbildung 2.6: Zweidimensionales Modell der Mikrostruktur von NBT-3,6BT bei 310 K mit vergrößerten Darstellungen der lokalen Symmetrie und der atomaren Struktur einer Grenzfläche. Darstellung: kommensurable Grenzflächen: dünne Linien, inkommensurable Grenzflächen: dicke Linien; tetragonale Symmetrie: schwarz, rhomboedrische Symmetrie: hellrot, kubische Symmetrie: weiß; unverzerrte Oktaeder: grau, verzerrte Oktaeder: grün.

tionen [mit Ausnahme der $P4bm$ -verbotenen $\frac{1}{2}\{hh0\}$ mit ungeradem h],^{124,125} wobei o für ungerade und e für gerade Zahlen steht. Diese Überstrukturreflexe sind folglich mit der tetragonalen Phase assoziiert und werden kollektiv als „T-Typ“ bezeichnet. Da die Überstrukturreflexe vom Typ $\frac{1}{2}\{ooo\}$ [mit Ausnahme der $R3c$ -verbotenen $\frac{1}{2}\{hhh\}$ mit ungeradem h] durch die $a^-a^-a^-$ -Verkippungen verursacht werden, werden sie als „R-Typ“ bezeichnet. Die Bezeichnung „M-Typ“ wird entsprechend für die $\frac{1}{2}\{hhh\}$ -Überstrukturreflexe mit ungeradem h verwendet, die durch eine monokline Cc -Struktur¹⁴⁸ mit $a^-a^-c^-$ -Kippsystem verursacht werden könnten. Die Koexistenz von gleichphasigen und gegenphasigen Verkippungen, insbesondere in der orthorhombischen $Pnma$ -Phase mit $a^-a^-c^+$ -Kippsystem,¹⁶⁰ würde zur Beobachtung zusätzlicher Überstrukturreflexe vom Typ $\frac{1}{2}\{oeo\}$ [mit Ausnahme der $Pnma$ -verbotenen $\frac{1}{2}\{h00\}$ mit ungeradem h] führen, die deshalb als „O-Typ“ bezeichnet werden. In diesem Zusammenhang ist weiterhin zu berücksichtigen, dass auch eine langreichweitige Kationenordnung zur Beobachtung von Überstrukturreflexen führen kann.¹⁷⁷ Solche durch die Kationenordnung erzeugten Überstrukturreflexe waren in NBT jedoch nicht nachweisbar.

Experimentelle Untersuchungen mit diffuser Streuung an den makroskopisch rhomboedrischen NBT und NBT-BT konnten das Auftreten von Überstrukturreflexen vom Typ $\frac{1}{2}\{oeo\}$ bei Raumtemperatur bestätigen.^{144,147,198,205,209,212–214} Andererseits wurden bei kürzlich durchgeführten Pulverbeugungsexperimenten mit Neutronen und am Synchrotron keine Überstrukturreflexe vom T-Typ gefunden.^{119,151,154,155,185,215,216} Dies ist

unter Berücksichtigung der Tatsache verständlich, dass die $\frac{1}{2}\{ooe\}$ -Überstruktureflexe bei Raumtemperatur langgestreckt und eher diffus sind,^{144,147,209,213,214} sodass sich die zugehörigen Pulverreflexe deutlich verbreitern und weit weniger Intensität aufweisen, als es bei einer homogen tetragonalen Probe zu erwarten wäre. Zudem sind die Überstruktureflexe vom T-Typ aufgrund des geringen Streuquerschnitts des Sauerstoffs in der Röntgenpulverbeugung besonders schwach. Daher können sie nicht detektiert werden, wenn der tetragonale Phasenanteil zu gering ist. Weiterhin haben Ge et al.²¹⁷ gezeigt, dass $a^0a^0c^+$ -Verkippungen selbst dann auftreten können, wenn keine messbare tetragonale Verzerrung des Kristallgitters vorliegt. Somit impliziert das Fehlen einer Aufspaltung von Fundamentalreflexen in einem Pulverbeugungsbild nicht das Fehlen eines $a^0a^0c^+$ -Kippsystems. Tatsächlich wurde ein geringer kubischer Phasenanteil von Aksel et al.²¹⁸ und Usher et al.¹⁵¹ auf Basis ihrer Verfeinerungen von Pulverdiffraktogrammen vorgeschlagen. Es ist daher vorstellbar, dass NBT und NBT-3,6BT bei Raumtemperatur einen geringen Volumenanteil einer metrisch kubischen Phase mit $a^0a^0c^+$ -Kippsystem enthalten. Zudem hat ein Experiment mittels Kernspinresonanzspektroskopie den Nachweis für das Vorliegen einer unverzerrten kubischen Phase erbracht.²¹⁹

Von großer Bedeutung ist weiterhin, dass die diffuse Streuung von NBT- x BT mit $x = 4\%$ in der Streuebene mit $l = \frac{1}{2}$ r. l. u. auf das Anlegen eines elektrischen Feldes reagiert.^{144,147} Die wichtigsten Komponenten in dieser Streuebene sind schematisch in Abb. 2.7 dargestellt. Abgesehen von den bereits erwähnten Überstruktureflexen bei $\frac{1}{2}\{ooo\}$ und vergleichsweise diffusen Überstruktureflexen bei $\frac{1}{2}\{ooe\}$ sind die diffusen Streifen am auffälligsten, die die $\frac{1}{2}\{ooo\}$ -Reflexe parallel zu h , k , und l verbinden.^{117,144,147,203,214,220} Diese Streifen werden von zweidimensionalen Defekten in der Mikrostruktur mit einer Orientierung parallel zu $\{100\}$ verursacht. Die Feldabhängigkeit der diffusen Streuung deutet insofern darauf hin, dass die Ursache der hohen Permittivität in der atomaren Struktur oder auf Nanometerskala zu finden ist. Spätere Untersuchungen der Mikrostruktur haben weitere Hinweise darauf erbracht, dass die tetragonalen Plättchen einen wesentlichen Einfluss auf die dielektrische Permittivität von NBT-BT haben.^{221,222}

2.2.8 Dynamik und frequenzabhängige Eigenschaften

Die atomistische Dynamik von NBT-BT wurde mit unterschiedlichen Methoden und unter verschiedenen Gesichtspunkten untersucht. Vakhrushev et al.²²³ konnten mithilfe von Neutronenstreuung die makroskopischen Phasenübergänge von NBT mit kondensierenden weichen Phononen an den reziproken Gitterpunkten vom T-Typ bzw. vom R-Typ in Verbindung bringen. In letzterem Fall konnten die Phononenresonanzen allerdings auch

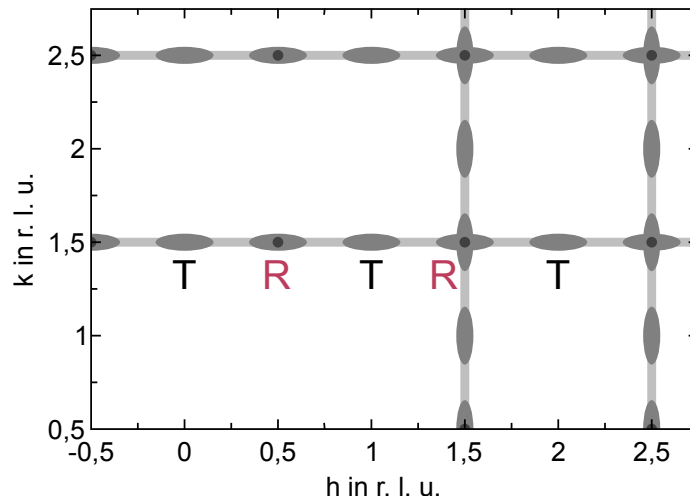


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Intensitätsverteilung in der $l = \frac{1}{2}$ -Ebene des reziproken Gitters von NBT-3,6BT bei Raumtemperatur (ausgewählte Komponenten).

deutlich oberhalb des Phasenübergangs nicht aufgelöst werden.²²⁴ Weiterhin wurden ferroelektrische Fluktuationen bei hohen Temperaturen nachgewiesen, die mit Relaxationen von PNR zusammenhängen könnten.²²⁵ Bei der Untersuchung der Phononendispersion von NBT-BT zeigte sich ein annähernd vertikaler Verlauf einiger Dispersionsäste,²²⁶ wie er auch von bleibasierten Relaxor-Ferroelektrika bekannt ist und mit der Kopplung von optischen und akustischen Phononen in Verbindung gebracht wird^{227,228}. Die Kopplung von Phononen durch PNR wurde von Cai et al.²²⁹ vorgeschlagen, während Deng et al.²³⁰ die gleichzeitige Erweichung mehrerer Phononenmoden als Zeichen eines Wettstreits verschiedener instabiler Phasen im Bereich des diffusen Phasenübergangs auffassten.

Auch inelastische Lichtstreuung wurde zur Untersuchung der Phasenübergangsmechanismen von NBT eingesetzt. Dabei wurde neben einem weichen Phonon auch quasielastische Streuung beobachtet, die auf die Unordnung der A-Kationen zurückgeführt wurde.^{231,232} Zudem konnten mithilfe von dielektrischer Breitbandspektroskopie mehrere Relaxationsmoden identifiziert und mit koordinierten Sprünge der Bi^{3+} -Kationen assoziiert werden.^{174,233,234} Mittels atomistischer Simulationen von NBT wurden, ausgehend von der elektronischen Struktur, experimentell überprüfbare Daten zur dielektrischen Permittivität und zu optischen Eigenschaften abgeleitet.^{143,189,235–237} Auf dieser Basis

wurden die Relaxor-Eigenschaften auf die ungeordneten Ladungszustände auf den *A*- und *B*-Plätzen zurückgeführt.¹⁸⁹ Die hohe Permittivität wurde mit Schwingungen der Bi-O-Bindungen sowie der TiO₆-Oktaeder begründet. Matsuura et al.²⁰⁵ führten die QENS von NBT wiederum auf thermisch aktivierte Sprünge von Ionen zurück und ordneten sie einer dynamischen rhomboedrischen Phase im Bereich der Phasenkoexistenz unterhalb der Depolarisationstemperatur zu.

Jackson et al.²³⁸ fanden heraus, dass die quasielastische Lichtstreuung von NBT zwei Komponenten verschiedenen Ursprungs enthält. Die breitere Komponente wurde auf fluktuierende Drehungen von Sauerstoffoktaedern mit tetragonaler Symmetrie zurückgeführt, während die schmalere Komponente mit der Dynamik der PNR begründet wurde. Weiterhin kamen Fedoseev et al.²³⁹ zu dem Ergebnis, dass neben der kritischen Dynamik, die den Phasenübergängen zuzuordnen ist, auch weitere Mechanismen zur quasielastischen Lichtstreuung beitragen. Hierfür schlugen sie Änderungen der Domänenstruktur und Fluktuationen zwischen koexistierenden Phasen vor. Mithilfe von *Ab-initio*-Molekulardynamik-Simulationen konnte gezeigt werden, dass allein aufgrund der thermischen Oszillationen der Sauerstoffionen in NBT häufige Verkipplungsübergänge zu erwarten sind, sodass eine dynamische Phasenkoexistenz auftritt.^{194,240} Zudem konnte ein Einfluss der *A*-Kationenordnung bestätigt werden. Luo et al.²⁴¹ beobachteten bei NBT-BT eine ungewöhnlich starke inelastisch diffuse Streuung an einigen Überstrukturreflexen vom T-Typ, die auf eine Kopplung zwischen Polarisation und Oktaederverkipplung zurückzuführen sein könnte. Insbesondere ist diese inelastisch diffuse Streuung im Vergleich zu NBT stärker lokalisiert und zeigt eine höhere Intensität, was mit verstärkten PNR mit gleichphasigen Verkipplungen in Verbindung gebracht wird. Schließlich konnten Lee et al.²⁴² mit inelastischer Lichtstreuung an NBT-*x*BT mit $x = 5\%$ indirekt die Bildung von PNR unterhalb von ca. 773 K beobachten.

Somit wurden bereits zahlreiche Aspekte der atomistischen Dynamik von NBT und NBT-BT beleuchtet. Auch sind verschiedene Studien zu dem Schluss gekommen, dass die Mechanismen, die zum Relaxorverhalten der bleifreien Materialien führen, sich grundlegend von denen in bleibasierten Relaxoren unterscheiden.^{129,234,243} Ein in sich geschlossenes Gesamtbild von den atomistischen Ursprüngen der Relaxoreigenschaften von NBT-BT hat sich bislang noch nicht ergeben, auch wenn die dynamische Ordnung von Bismutationen und Sauerstoffoktaedern sicherlich eine wichtige Rolle spielt.

3 Methoden

In diesem Kapitel werden die experimentellen und theoretischen Methoden eingeführt, die in dieser Arbeit zum Einsatz kommen. Das sind die diffuse und die quasielastische Neutronenstreuung sowie *Ab-initio*-Molekuldynamik-Simulationen. Zudem werden die Experimente und Simulationen beschrieben, die zur Aufklärung der atomistischen Ursprünge der Relaxoreigenschaften von NBT-3,6BT durchgeführt wurden.

3.1 Neutronenstreuung

In der Streutheorie werden Neutronen als ebene Wellen beschrieben. Die Energie eines Neutrons mit der Masse m , der Wellenlänge λ und dem Wellenvektor \mathbf{k} (mit der Norm $\|\mathbf{k}\| = \frac{2\pi}{\lambda}$) beträgt

$$E = \frac{\hbar^2 \|\mathbf{k}\|^2}{2m}. \quad (3.1)$$

Bei einem Streuexperiment wird die Wechselwirkung eines Ensembles von Neutronen mit einer Probe indirekt beobachtet. Im Idealfall besitzen alle Neutronen vor der Wechselwirkung dieselbe Energie und denselben Wellenvektor. Nach der Wechselwirkung wird die Verteilung der Neutronen in Energie (Intervall $E' + dE'$) und Richtung (Raumwinkelement $d\Omega'$) gemessen. Im Allgemeinen ändern sich die Energie von E zu E' und der Wellenvektor von \mathbf{k} zu \mathbf{k}' . Für die Charakterisierung der Wechselwirkung sind der Energieübertrag $\hbar\omega$ und der Impulsübertrag \mathbf{Q} entscheidend:^{244–247}

$$\hbar\omega = E - E' \text{ und} \quad (3.2a)$$

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'. \quad (3.2b)$$

Die in Gleichung (3.2b) gegebene Definition von \mathbf{Q} wird gelegentlich auch mit umgekehrtem Vorzeichen gebraucht, z. B. in [248, 249]. Grundsätzlich sind sowohl negative Energieüberträge (vom Neutron auf die Probe) als auch positive Energieüberträge (von der Probe auf das Neutron) möglich. Anhand des Energieübertrags werden drei Arten

der Streuung unterschieden. Häufig wird überhaupt keine Energieanalyse vorgenommen, also über alle Energieüberträge integriert. Dies wird üblicherweise als elastische Streuung bezeichnet. Ein solches Experiment gibt Auskunft über das zeitliche Mittel der Probenstruktur.²⁵⁰ Streng genommen liegt rein elastische Streuung jedoch nur dann vor, wenn der Energieübertrag $\hbar\omega$ exakt gleich Null ist. Bei der elastischen Streuung ändert sich demnach ausschließlich die Richtung des Wellenvektors. Eine derartige Messung liefert als Ergebnis eine Momentaufnahme der Probenstruktur. Bei der Untersuchung von Festkörpern ist diese Unterscheidung jedoch von untergeordneter Bedeutung.

Bei der Wechselwirkung eines Neutrons mit einer kollektiven Anregung der Probe, wie z. B. einem Phonon, kommt es zu einem endlichen Energieübertrag $\hbar\omega \neq 0$. Wird ein Phonon vernichtet, gewinnt das Neutron Energie und umgekehrt.²⁴⁹ Entsprechende Peaks, die bei den Energieüberträgen $+\hbar\omega$ und $-\hbar\omega$ zentriert sind, können gemessen werden. Diese Streuung wird inelastisch genannt. Bei der sogenannten quasielastischen Neutronenstreuung (QENS) kommt es zu einem geringen Energieübertrag $\hbar\omega \approx 0$, wobei ein Peak entsteht, dessen Zentrum bei $\hbar\omega = 0$ liegt.²⁴⁸ QENS geht auf zeitliche Korrelationen zurück, die mit zunehmender Zeit exponentiell abnehmen, wie z. B. die Autokorrelationsfunktion eines Diffusionsprozesses.²⁵⁰ Neben den genannten Streuprozessen ist auch die Absorption des Neutrons möglich.

3.1.1 Streuquerschnitte

Mithilfe des Streuexperiments kann nun das Streupotential der Probe bestimmt werden. Dieses setzt sich aus den Streuquerschnitten $\sigma_j = 4\pi|b_j|^2$ der Atome zusammen, aus denen die Probe besteht. $b_j = b'_j - ib''_j$ wird hierbei als Streulänge des Atoms j bezeichnet und kann in Analogie zu einem Stoßparameter betrachtet werden. σ und b sind in der Regel unabhängig von Energie- und Impulsübertrag. Allerdings haben unterschiedliche Isotope eines chemischen Elements unterschiedliche Streulängen. Bei Isotopen mit Kernspin $J \neq 0$ hängt die Streulänge zusätzlich von der Richtung des Kernspinvektors ab. Einem chemischen Element können daher zwei Streubeiträge zugeordnet werden, die für die natürliche Isotopenzusammensetzung tabelliert sind.²⁵¹ Dabei handelt es sich einerseits um den kohärenten Streuquerschnitt $\sigma_{\text{coh}} = 4\pi\langle b \rangle^2$, der aus dem Ensemblemittel der Streulänge $\langle b \rangle$ resultiert. Andererseits handelt es sich um den inkohärenten Streuquerschnitt $\sigma_{\text{inc}} = 4\pi(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2)$, der die Beiträge aus der Isotopenverteilung sowie der Kernspinverteilung enthält. In Summe ergibt sich der totale Streuquerschnitt $\sigma_{\text{coh}} + \sigma_{\text{inc}} = 4\pi\langle b^2 \rangle = \sigma_{\text{tot}}$. Der Absorptionsquerschnitt ist gegeben durch $\sigma_{\text{abs}} = \frac{4\pi}{\|\mathbf{k}\|} \langle b'' \rangle$.

3.1.2 Die Streufunktion $S(\mathbf{Q}, \omega)$

Auf dieser Basis kann nun das Streupotential einer makroskopischen Probe abgeleitet werden. Die Probe streut die Neutronen mit der Wahrscheinlichkeit $\frac{d^2\sigma}{d\Omega' dE'}$ mit der Energie E' in das Raumwinkelement Ω' . Diese Wahrscheinlichkeit kann bei Vernachlässigung der Streuung an magnetischen Momenten durch den folgenden Ausdruck beschrieben werden.^{247,248}

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega' dE'} = \frac{\|\mathbf{k}'\|}{\|\mathbf{k}\|} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_i \sum_j b_i b_j \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \langle e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j(0)} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}_i(t)} \rangle dt \quad (3.3)$$

Die rechte Seite von Gleichung (3.3) beschreibt die Interferenz der gestreuten Wellen. Die Ausdrücke im Integral beschreiben zwei ebene Wellen mit Wellenvektor \mathbf{k} und Amplitude proportional zu b_j , die zum Zeitpunkt t am Ort $\mathbf{R}_j(t)$ gestreut wurden. Konstruktive Interferenz kann nur auftreten, wenn beide Wellen denselben Wellenvektor aufweisen. Die Phasenbeziehung der beiden Wellen wird in den spitzen Klammern ausgewertet. Da hier nur die Phasendifferenz von Bedeutung ist, kann der Zeitpunkt der Streuung der ersten Welle ohne Beschränkung der Allgemeinheit auf $t = 0$ festgelegt werden. t beschreibt somit den zeitlichen Abstand zweier elementarer Streueignisse. Weiterhin wird über t integriert und die gestreuten Wellen i, j werden paarweise aufsummiert. Dadurch werden alle in der Probe gestreuten Wellen berücksichtigt, die zum Signal bei E' und Ω' beitragen.

In der Regel sind die Isotope und Kernspins einer Atomsorte zufällig verteilt. Dann gilt:

$$\langle b_i b_j \rangle = \begin{cases} \langle b^2 \rangle & \text{für } i = j \\ \langle b \rangle^2 & \text{für } i \neq j \end{cases} \quad (3.4)$$

Auf dieser Grundlage kann Gleichung (3.3) in zwei Beiträge aufgespalten werden:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega' dE'} = \frac{\|\mathbf{k}'\|}{\|\mathbf{k}\|} \frac{1}{2\pi\hbar} & \left[\langle b^2 \rangle \sum_i \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} dt \langle e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j(0)} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}_i(t)} \rangle \right. \\ & \left. + (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} dt \sum_j \langle e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j(0)} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j(t)} \rangle \right] \quad (3.5) \end{aligned}$$

Der erste Summand beschreibt die kohärente Streuung, bei der es sich um ein kollektives Phänomen handelt.²⁴⁹ Der zweite Summand beschreibt den inkohärenten Beitrag, der

auf die zufällige Verteilung von Isotopen und Kernspins zurückgeht. Zur Trennung dieser Beiträge werden die intermediären Streufunktionen wie folgt definiert:^{244,247}

$$H(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{R}_i(0)} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}_i(t)} \rangle \text{ und} \quad (3.6a)$$

$$H_s(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{R}(0)} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}(t)} \rangle = \langle e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{R}(0)} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}(t)} \rangle \quad (3.6b)$$

$H(\mathbf{Q}, t)$ enthält Beiträge aus allen Korrelationen, $H_s(\mathbf{Q}, t)$ nur Autokorrelationen (in Abschnitt 3.1.3 erläutert). Mithilfe der intermediären Streufunktionen ergeben sich weiterhin die Definitionen^{246–249}

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega' dE'} \right)_{\text{coh}} = \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} \frac{\|\mathbf{k}'\|}{\|\mathbf{k}\|} N S(\mathbf{Q}, \omega), \quad (3.7a)$$

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int H(\mathbf{Q}, t) e^{-i\omega t} dt, \quad (3.7b)$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega' dE'} \right)_{\text{inc}} = \frac{\sigma_{\text{inc}}}{4\pi} \frac{\|\mathbf{k}'\|}{\|\mathbf{k}\|} N S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega), \quad (3.7c)$$

$$S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int H_s(\mathbf{Q}, t) e^{-i\omega t} dt. \quad (3.7d)$$

$S(\mathbf{Q}, \omega)$ ist die sogenannte (kohärente) Streufunktion, die auch als dynamisch-kohärenter Strukturfaktor (engl. dynamic coherent structure factor, DCSF) bezeichnet wird. Sie ist auf ein Atom normiert und somit unabhängig von der Geometrie der Probe. $S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega)$ ist analog dazu die inkohärente Streufunktion bzw. der dynamisch-inkohärente Strukturfaktor (engl. dynamic incoherent structure factor, DISF). Durch Integration von $S(\mathbf{Q}, \omega)$ über alle Energieüberträge ergibt sich zudem die statische Streufunktion

$$\int_{-\infty}^{\infty} S(\mathbf{Q}, \omega) d\omega = S(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \rangle, \quad (3.8)$$

die dem aus der Röntgenbeugung bekannten Strukturfaktor entspricht und im Kontext der Neutronenstreuung auch als statisch-kohärenter Strukturfaktor (engl. static coherent structure factor, SCSF) bezeichnet wird. Auf dieser Grundlage lassen sich die Beiträge zur Streufunktion wie folgt strukturieren: Der SCSF enthält kohärente Streuung integriert über alle Energieüberträge und wird von Bragg-Reflexen und kohärenter diffuser Streuung dominiert. Der DCSF enthält dieselbe kohärente Streuung als Funktion des Energieübertrags,

sodass neben elastischer Beugung und Streuung auch Gitterschwingungen und kohärente quasielastische Streuung unterschieden werden können. Der DISF schließlich enthält die inkohärenten Streubeiträge, also vor allem inkohärente QENS sowie den inkohärenten Untergrund.

3.1.3 Korrelationsfunktionen

Nach der Streuung eines Ensembles von Neutronen überlagern sich die gestreuten Wellen. Bei konstruktiver Interferenz entsteht ein beobachtbares Signal. Die Interferenz wiederum hängt von den räumlichen und zeitlichen Korrelationen der streuenden Atome ab. Allgemein bedeutet eine Korrelation, dass das Eintreten eines Ereignisses die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten eines zweiten Ereignisses beeinflusst. Anders ausgedrückt gibt ein Messwert einen Hinweis darauf, welcher Wert bei einer zweiten Messung zu erwarten ist. Bezogen auf ein Ensemble streuender Atome bedeutet eine räumliche Korrelation, dass der Ort eines Atoms Rückschlüsse darauf zulässt, wo sich ein zweites Atom befinden könnte (räumliche Paarkorrelation, z. B. regelmäßige Anordnung der Atome im Kristallgitter). Bei einer räumlichen und zeitlichen Paarkorrelation erlaubt der Aufenthaltsort eines Atoms zu einem Zeitpunkt Rückschlüsse auf einen möglichen Aufenthaltsort eines zweiten Atoms zu einem anderen Zeitpunkt. Solche Korrelationen treten z. B. bei Schwingungen im Kristallgitter auf. Analog dazu gibt es z. B. bei Diffusionsprozessen räumliche und zeitliche Autokorrelationen. Das bedeutet, dass der Ort eines Atoms zu einem Zeitpunkt Rückschlüsse auf den Ort desselben Atoms zu einem anderen Zeitpunkt erlaubt. Diese Korrelationen werden durch Korrelationsfunktionen mathematisch beschrieben.

Eine Korrelationsfunktion beschreibt eine Korrelation quantitativ in Form einer Wahrscheinlichkeitsverteilung. Sie ist eine Funktion des räumlichen und gegebenenfalls zeitlichen Abstands der beschriebenen Ereignisse. So gibt die Korrelationsfunktion $G(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}$ die bedingte Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen zum Zeitpunkt t im Volumenelement $d\mathbf{r}$ am Ort \mathbf{r} zu finden, wenn sich zum Zeitpunkt $t = 0$ ein Teilchen am Ursprung $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ befunden hat. Dabei kann es sich um dasselbe oder unterschiedliche Teilchen handeln. Die Korrelationsfunktion $G_s(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}$ hingegen beschreibt ausschließlich Autokorrelationen, d. h. die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen zum Zeitpunkt t im Volumenelement $d\mathbf{r}$ am Ort \mathbf{r} zu finden, wenn sich zum Zeitpunkt $t = 0$ dasselbe Teilchen am Ursprung $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ befunden hat. Definiert ist $G(\mathbf{r}, t)$ jedoch als Fouriertransformierte der intermediären Streufunktion

$H(\mathbf{Q}, t)$:^{246,247}

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{N} \sum_i \sum_j \int \langle e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j(0)} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}_i(t)} \rangle e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d\mathbf{Q} \quad (3.9)$$

Mithilfe der Teilchendichte $\rho(\mathbf{r}, t)$

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_j \delta[\mathbf{r} - \mathbf{R}_j(t)] \quad (3.10)$$

lässt sich zeigen:

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \int \langle \rho(\mathbf{r}', 0) \rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}, t) \rangle d\mathbf{r}' \quad (3.11)$$

(vgl. [244, 246, 248, 250]). Analog hierzu kann auch die intermediäre Streufunktion $H(\mathbf{Q}, t)$ auf Basis von Dichte-Dichte-Korrelationen dargestellt werden (vgl. [247, 248]). Hierzu werden die Exponentiale aus Gleichung (3.6a) durch Teilchendichteoperatoren ersetzt:

$$\rho(\mathbf{Q}, t) = \int \rho(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d^3r = \sum_j e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j(t)} \quad (3.12a)$$

$$H(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho(-\mathbf{Q}, 0) \rho(\mathbf{Q}, t) \rangle \quad (3.12b)$$

Weiterhin sind $G(\mathbf{r}, t)$ und $G_s(\mathbf{r}, t)$ durch Fouriertransformationen eng mit den Streufunktionen $S(\mathbf{Q}, \omega)$ und $S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega)$ verknüpft:^{246,247,250}

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} G(\mathbf{r}, t) e^{i(\mathbf{Q}\mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{r} dt \quad (3.13a)$$

$$S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} G_s(\mathbf{r}, t) e^{i(\mathbf{Q}\mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{r} dt \quad (3.13b)$$

Zudem lassen sich $G(\mathbf{r}, t)$ und $G_s(\mathbf{r}, t)$ in je zwei Beiträge zerlegen:²⁴⁶

$$G(\mathbf{r}, t) = G(\mathbf{r}, \infty) + G'(\mathbf{r}, t) \quad \text{mit } \lim_{t \rightarrow \infty} G'(\mathbf{r}, t) = 0 \quad \text{und} \quad (3.14a)$$

$$G_s(\mathbf{r}, t) = G_s(\mathbf{r}, \infty) + G'_s(\mathbf{r}, t) \quad \text{mit } \lim_{t \rightarrow \infty} G'_s(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (3.14b)$$

Demzufolge enthalten die Korrelationsfunktionen $G(\mathbf{r}, t)$ und $G_s(\mathbf{r}, t)$ je einen zeitunabhängigen, also statischen Beitrag und einen zeitabhängigen, also dynamischen Beitrag. Die dynamischen Beiträge verschwinden jedoch mit zunehmender Zeit, haben also die

Form eines Zerfalls. Statische und dynamische Beiträge können beispielsweise bei QENS-Experimenten an Systemen mit räumlich beschränkten Diffusionsprozessen beobachtet werden: Neben einem verbreiterten QENS-Peak ist auch ein scharfes elastisches Signal zu sehen, da die Autokorrelation für $t \rightarrow \infty$ nicht verschwindet.²⁴⁸

Häufig werden QENS-Messungen zur Bestimmung von Wasserstoffdynamik verwendet. Da das Hauptisotop ^1H ein vorwiegend inkohärenter Streuer ist, resultiert die beobachtete inkohärente QENS aus dynamischen Autokorrelationen der Wasserstoffatome. Andererseits kann kohärente QENS an solchen Proben gemessen werden, die vorwiegend kohärente Streuer enthalten.²⁴⁷ Diese resultiert aus dynamischen Paarkorrelationen und dynamischen Autokorrelationen. Natürlich können sich kohärente und inkohärente QENS auch überlagern, wenn ein gemischter Streuer dynamische Korrelationen aufweist oder wenn kohärente und inkohärente Streuer dynamische Korrelationen aufweisen.

Paarkorrelationen können charakteristische Maxima aufweisen, z. B. Abstände zwischen Atomen in Festkörpern (räumlich) oder Periodendauern von Gitterschwingungen (zeitlich). Autokorrelationen von gebundenen Atomen in Festkörpern bilden in Form eines Gauß-Profiles ihre Bewegungen im Rahmen von Gitterschwingungen ab.²⁴⁶ Autokorrelationen frei diffundierender Atome hingegen haben in der Regel die Form eines Zerfalls, wobei der exponentielle Zerfall im Speziellen der Form nach Ornstein-Zernike entspricht. Die Rate, mit der eine Korrelation in Raum und/oder Zeit abnimmt, kann durch den Abstand charakterisiert werden, nach dem sie einen gegebenen Bruchteil ihres Ausgangswerts erreicht hat. Wenn dieser Bruchteil $1/e$ entspricht, wird der charakteristische Abstand als Korrelationslänge ξ bzw. Korrelationszeit τ bezeichnet.

Die Streufunktion $S(\mathbf{Q}, \omega)$ beschreibt die gesamte Streuung der Probe. Sie enthält Beiträge aller Atome im bestrahlten Probenvolumen und bildet sämtliche darin auftretenden Korrelationen ab. Mathematisch entspricht sie der Summe der Fouriertransformierten aller Korrelationsfunktionen. Für die Beschreibung komplexer Streuexperimente ist der reziproke Raum (auch: Impulsraum, Fourier-Raum, \mathbf{Q} -Raum) von größter Bedeutung.²⁵² Im Unterschied zum Realraum mit drei Dimensionen des Raumes und einer Dimension der Zeit besitzt der reziproke Raum drei Dimensionen des Impulsübertrags $\hbar\mathbf{Q}$ (Richtungsänderung) und eine Dimension des Energieübertrags $E = \hbar\omega$.²⁵³ Sein Ursprung liegt idealisiert in dem Punkt, in dem der Primärstrahl mit der Probe wechselwirkt. Richtungen im reziproken Raum sind an Richtungen im Realraum der Probe gekoppelt, sodass sich der reziproke Raum mit der Probe dreht. Die bei einem Streuexperiment gemessenen Intensitäten $I(\mathbf{Q}, \omega)$ werden im reziproken Raum dargestellt.

Zwei Beiträge zur statischen Streufunktion $S(\mathbf{Q})$, die grundsätzlich zu unterscheiden sind, sind Bragg-Beugung und diffuse Streuung.²⁵⁴ Bragg-Beugung entsteht durch Streuung an einem langreichweitig geordneten Kristallgitter, das von regelmäßigen Atomabständen und dreidimensionaler Periodizität geprägt ist. Sie tritt nur an bestimmten Punkten im reziproken Raum auf, an denen Bragg-Reflexe entstehen. Da es sich um ein kollektives Streuphänomen handelt, ist Bragg-Beugung rein kohärenter Natur.²⁴⁹ Die bei (teil-)kristallinen Proben im Allgemeinen erheblich schwächere diffuse Streuung resultiert hingegen aus den kurzreichweitigen Korrelationen. Sie ist im reziproken Raum weniger stark lokalisiert und weist eine erheblich niedrigere Intensität auf. Die diffuse Streuung kann sowohl kohärente als auch inkohärente Beiträge aufweisen. Bragg-Reflexe können zudem sehr unterschiedliche Strukturfaktoren haben. Im Extremfall können sie aufgrund der Basis der Kristallstruktur ganz ausgelöscht sein. Auch können die Strukturfaktoren sehr klein werden, wenn die Kristallstruktur nur geringfügig von einer Struktur mit höherer Symmetrie abweicht.²⁵⁵ In diesem Fall werden solche Bragg-Reflexe, die auch in der höher symmetrischen Struktur auftreten, als Fundamentalreflexe bezeichnet. Diejenigen Bragg-Reflexe, die nur aufgrund des Symmetriebruchs existieren und die daher sehr kleine Strukturfaktoren aufweisen, werden Überstrukturreflexe genannt. Zu den Strukturfaktoren der Überstrukturreflexe tragen nur diejenigen Atome bei, die die Symmetrie der idealen Struktur brechen. Je größer die Abweichung von der höher symmetrischen Struktur ist, desto größer werden die Strukturfaktoren der Überstrukturreflexe. Somit kann die Intensität der Überstrukturreflexe als Ordnungsparameter für die Korrelationen mit entsprechender Richtung und Periodizität herangezogen werden.

3.1.4 Messbare Intensität

Im reziproken Gitter wird jede Netzebenenschar hkl eines Kristalls auf einen Punkt im reziproken Raum mit den Koordinaten hkl abgebildet.^{256,257} Bragg-Reflexe eines Kristalls fallen mit reziproken Gitterpunkten zusammen. Der Abstand zweier reziproker Gitterpunkte hängt von den Gitterparametern des Kristalls ab. Daher werden Abstände im reziproken Raum häufig in relativen Einheiten, sogenannten reziproken Gittereinheiten (engl. reciprocal lattice units, r.l. u.) angegeben. Der Strukturfaktor gibt, ausgehend vom idealen Kristallgitter der Probe, die Amplitude A einer gestreuten Welle an²⁵⁷ und ist somit entscheidend für die Intensität $I \propto A^2$ des betreffenden Bragg-Reflexes. Er entspricht der Summe der Streuquerschnitte der beitragenden Atome unter Berücksichtigung ihrer Phasenbeziehung zueinander. Dies entspricht der Fouriertransformierten der Elektronendichte einer Elementarzelle des Kristallgitters.²⁵⁷

Je nach Definition kann er zudem einen Korrekturterm enthalten, der auf die thermischen Oszillationen der Atome zurückgeht.²⁴⁹ Thermische Oszillationen der Atome um ihre mittlere Position führen zu leichten Abweichungen von der idealen Periodizität des Kristallgitters.²⁵⁷ Die Paarkorrelation ist also geringer als bei der Berechnung des Strukturfaktors angenommen, wodurch sich eine Verringerung der Intensität der Bragg-Reflexe ergibt. Diese wirkt sich mit zunehmendem Impulsübertrag stärker aus, da große Impulsüberträge kleinen Atomabständen entsprechen und die relative Abweichung davon größer wird.

Darüber hinaus ist bei Beugungsexperimenten an Ferroelektrika von Bedeutung, dass es sich bei den meisten technischen Ferroelektrika um polykristalline Materialien handelt.²⁶ Sie bestehen aus vielen Kristalliten, die im Idealfall keine Orientierungsbeziehung zueinander aufweisen.²⁵⁷ Im Beugungsexperiment überlagern sich daher die reziproken Gitter aller Kristallite zu annähernd kontinuierlichen Kugelschalen.^{255,258} Wenn die Beugungsbedingung für einen Bragg-Reflex bei einem bestimmten Beugungswinkel erfüllt ist, findet sich daher in der Regel auch ein Kristallit mit der passenden Orientierung, um diesen Reflex zu erzeugen. Zudem sind die Bragg-Winkel aller äquivalenten Netzebenen in einem Kristall identisch. Daher summieren sich bei der Beugung an Polykristallen die entsprechenden Beiträge. So ist es z. B. sechsmal so wahrscheinlich, dass in einem Ensemble von kubischen Kristalliten die Beugungsbedingung an einer $\{100\}$ -Ebene erfüllt wird wie an einer (100)-Ebene. Da verschiedene Netzebenen unterschiedlich viele Äquivalente aufweisen, muss die aus den Strukturfaktoren berechnete, relative Intensität mit einem Flächenhäufigkeitsfaktor (Multiplizitätsfaktor) korrigiert werden.²⁵⁷

Selbst bei Streuexperimenten an Einkristallen lässt sich die tatsächlich messbare Intensität mit dem Strukturfaktor allein nicht beschreiben. Unter den Korrekturen, die berücksichtigt werden müssen, ist die Lorentz-Korrektur $L(\theta)$ von besonderer Bedeutung.²⁵⁷ Sie geht auf die endliche Breite der Bragg-Reflexe im reziproken Raum sowie die begrenzte Schärfe der Neutronenenergie zurück. Da die Beugungsbedingung durch Änderungen der Winkel im Realraum errichtet wird, ergibt sich für jeden Reflex ein kleiner Winkelbereich, der zu seiner Intensität beiträgt. Dieser Winkelbereich ist jedoch für Reflexe bei unterschiedlichen Impulsüberträgen unterschiedlich groß. Dieser geometrische Einfluss auf die gemessene Intensität wird durch den Lorentz-Faktor beschrieben.

3.1.5 Dreiachsspektrometer

Für die experimentelle Messung der inelastischen Neutronenstreuung werden häufig Dreiaachsspektrometer verwendet.²⁴⁹ Beispielhaft wird in Abb. 3.1 das Dreiaachsspektrometer IN8 schematisch dargestellt. Die erste Achse ist die Drehachse des Monochromators. Sie steuert die Energie des einfallenden Neutronenstrahls. Die zweite Achse ist die Drehung des Analysators um die Probe, die den Impulsübertrag bestimmt. Als dritte Achse folgt die Drehung des Analysators um sich selbst, der durch seine Stellung die Energie des detektierten Strahls und damit den Energieübertrag bestimmt. Die Änderung des gemessenen Energieübertrags erfolgt üblicherweise durch Änderung des Monochromatorwinkels, während der Analysatorwinkel unverändert bleibt. Weiterhin kann die Probe um sich selbst gedreht werden, um die Richtung des einfallenden Strahls relativ zur Probe festzulegen. In einem Dreiaachsspektrometer kann die Probe nur um eine Achse frei gedreht werden. Um die anderen Achsen sind in der Regel lediglich Korrekturen im Bereich einiger Grad mittels eines Zweikreis-Goniometers möglich.²⁴⁹ Daraus folgt, dass die erreichbaren Richtungen des einfallenden Strahls in einer Ebene liegen, die als Streuebene bezeichnet wird. Nur diese Ebene des reziproken Raums ist für Streuexperimente zugänglich. Für Messungen in einer anderen Ebene muss die Probe ausgebaut und mit der entsprechenden Orientierung wieder eingebaut werden.

In einem realen Streuexperiment hängt das gemessene Signal neben der Streufunktion der Probe (vgl. Abschnitt 3.1.2) auch von der Auflösung des Messinstruments ab. Im Fall eines Dreiaachsspektrometers ist die Auflösung in \mathbf{Q} und ω aufgrund der komplexen Geometrie von verschiedenen Faktoren abhängig.^{249,250} Dazu zählen unveränderliche Faktoren wie die Divergenz des Primärstrahls, Mosaizität und gegebenenfalls Fokussierung von Monochromator und Analysator, aber auch die Position im reziproken Raum selbst. Es ergibt sich ein vierdimensionales Ellipsoid in \mathbf{Q} und ω , das den Bereich beschreibt, der zur Messung an einem gegebenen Punkt beiträgt. Bei der Auswertung der gemessenen Intensität ist darüber hinaus auch der in Abschnitt 3.1.4 eingeführte Lorentz-Faktor zu berücksichtigen. Für Dreiaachsspektrometer hat er folgende mathematische Form:²⁴⁹

$$L(\theta) = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (3.15)$$

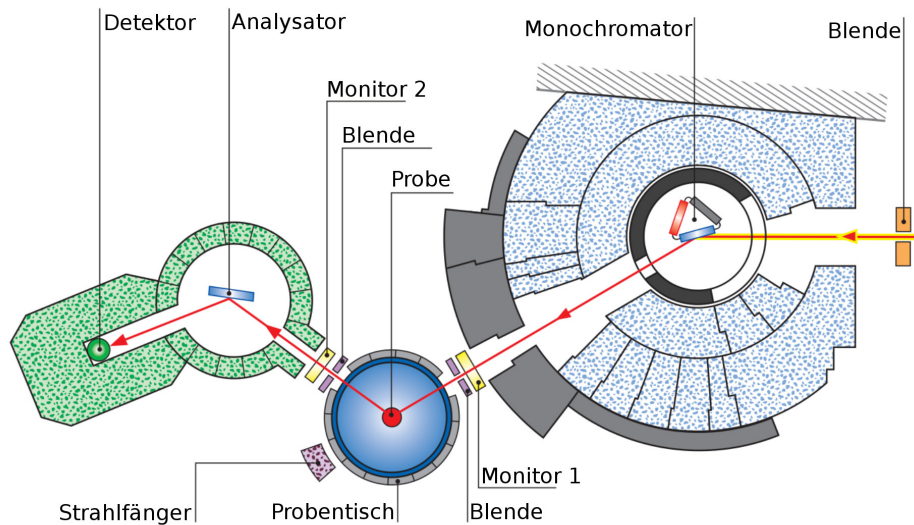


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des thermischen Dreiachsspektrometers IN8 (nach [259])

3.1.6 Beschreibung der Probe

Die für die Streuexperimente verwendete Probe ist in Abb. 3.2 dargestellt.^a Es handelte sich um einen ungepolten NBT-3,6BT-Einkristall. Er wurde mittels „top-seeded solution growth“ (von oben geimpftes Wachstum aus der Lösung) gezüchtet.^b Die Stöchiometrie wurde anhand anderer Kristalle bestimmt, die mit derselben Ausgangszusammensetzung gezüchtet worden waren.¹²⁹ Hierfür wurde die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma verwendet. Die Probenmasse lag bei ca. 8,6 g. Die Form der Probe ähnelte einer Scheibe mit einem Durchmesser von ca. 17 mm und einer Dicke von ca. 8,5 mm. Die Symmetrieachse war parallel zu [100] gewachsen. Die Probe war nicht poliert.

Die Streuquerschnitte der in NBT-3,6BT enthaltenen Elemente sind in Tabelle 3.1 angegeben. Daraus ergeben sich gemäß Abschnitt 3.1.2 die Streueigenschaften der Probe. Bei den totalen Streuquerschnitten σ_{tot} sticht insbesondere das Bismut heraus, das einen

^aDie Fotos wurden von Dr. Deborah Schneider, Fachgebiet Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe, zur Verfügung gestellt.

^bDie Probe wurde von Dr. Daniel Rytz, Forschungsinstitut für mineralische und metallische Werkstoffe Edelsteine/Edelmetalle (FEE), hergestellt.

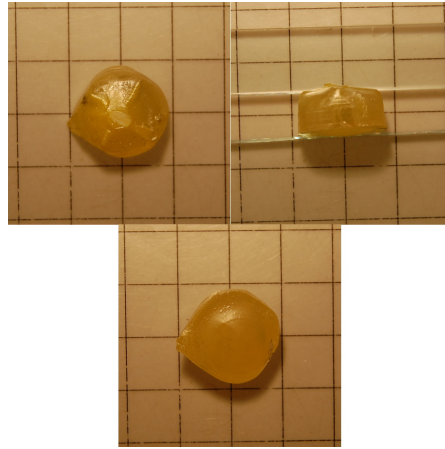


Abbildung 3.2: Der für die Neutronenstreuexperimente verwendete NBT-3,6BT-Einkristall: Oberseite, Seite, Unterseite.

Tabelle 3.1: Streulängen und Streuquerschnitte der in NBT-3,6BT enthaltenen Elemente (aus [251]).

| Element | b in fm | σ_{coh} in b | σ_{inc} in b | σ_{tot} in b | σ_{abs} in b |
|---------|-----------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Na | 3,63 | 1,66 | 1,62 | 3,28 | 0,530 |
| Bi | 8,532 | 9,148 | 0,084 | 9,156 | 0,0338 |
| Ti | -3,438 | 1,485 | 2,87 | 4,35 | 6,09 |
| O | 5,803 | 4,232 | 0,000 | 4,232 | 0,000 19 |
| Ba | 5,07 | 3,23 | 0,15 | 3,38 | 1,1 |

mehr als doppelt so hohen Wert aufweist wie die anderen Elemente. Im Vergleich zu den Atomformfaktoren für Röntgen- und Elektronenstreuung, die näherungsweise den Elektronenzahlen der Ionen entsprechen (hier: 80 für Bi^{3+} , 10 für Na^+ und O^{2-}) und quadratisch in die Streuwahrscheinlichkeit $\frac{d^2\sigma}{d\Omega' dE'}$ eingehen, ist dieser Unterschied jedoch gering. Die zu beobachtende Streuung hängt zudem von den auftretenden Korrelationen ab. Zur kohärenten Streuung tragen im Fall von NBT-3,6BT alle enthaltenen Elemente näherungsweise entsprechend ihrer Konzentrationen bei. Inkohärente Streuung hingegen ist aufgrund der deutlich kleineren Streuquerschnitte σ_{inc} der übrigen Elemente im Wesentlichen auf Natrium und Titan zurückzuführen.

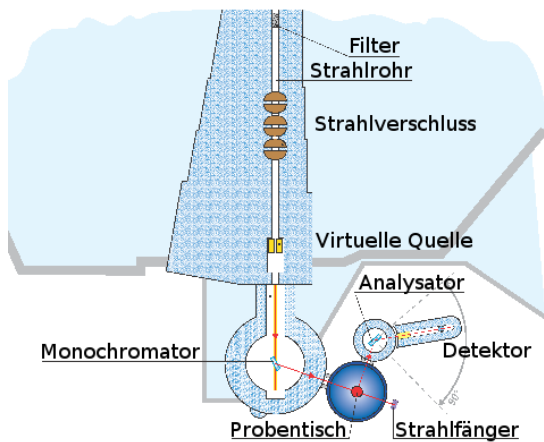


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung (links, nach [263]) und Foto²⁶³ (rechts) des thermischen Dreiachsspektrometers EIGER

3.1.7 Durchführung und Auswertung der Streuexperimente

Die meisten Messungen erfolgten am thermischen Dreiachsspektrometer EIGER^{260–262} (PSI, Schweiz), das in Abb. 3.3 dargestellt ist. Für die Messungen wurde ein doppelt fokussierender Monochromator aus pyrolytischem Graphit und ein horizontal fokussierender Analysator aus demselben Material verwendet. Die Temperatur wurde mithilfe eines kleinen Ofens zwischen 310 K und 780 K variiert. Die Probe war in einem kleinen, dünnwandigen Kupferbecher montiert, um eine hohe Stabilität und Homogenität der Temperatur zu gewährleisten. Ein Thermoelement wurde nah an der Probe platziert, sodass die Probentemperatur ständig überwacht und stabilisiert werden konnte.

Mithilfe von Al_2O_3 -basiertem Kleber wurde die Probe auf einem Kupferkeil fixiert. Damit konnten die Messungen in der $(hk\frac{k}{3})$ -Streuebene durchgeführt werden, die durch die reziproken Gitterpunkte (100) und (031) definiert wird. Der Al_2O_3 -basierte Kleber wurde anschließend auch verwendet, um den Keil in dem Kupferbecher zu fixieren. Der aus massivem Kupfer hergestellte Deckel schloss den Probenraum ab und sorgte für die mechanische und thermische Verbindung zwischen dem Becher und dem Heizelement des Ofens. Ein zweiter Kupferbecher wurde als zusätzliche thermische Abschirmung um den ersten platziert. Dieser Aufbau wurde von einem Vakuumbehälter aus Aluminium umgeben.

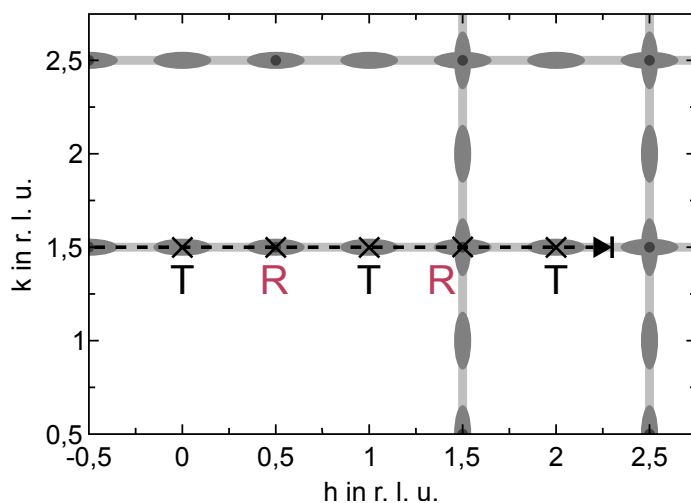


Abbildung 3.4: Schematische Zeichnung der Intensitätsverteilung in der $l = \frac{1}{2}$ -Ebene des reziproken Raums bei Raumtemperatur. Der gestrichelte Pfeil deutet die Messungen entlang $k = \frac{3}{2}, l = \frac{1}{2}$ an.

Abbildung 3.1 zeigt das Dreiachsspektrometer IN8²⁶⁴ (ILL, Frankreich), mit dem die Spektren von 10 K bis 300 K gemessen wurden. Hier war die Probe mithilfe von Aluminiumblech und VGE-7031-Lack (Cryophysics GmbH, Darmstadt) in einem Kryostaten montiert. Der einfallende und der gestreute Wellenvektor wurden durch einen Si-Monochromator und einen doppelt fokussierenden Analysator aus pyrolytischem Graphit festgelegt.

Die diffuse Neutronenstreuung wurde im Temperaturbereich von 310 K bis 780 K an EIGER gemessen. Dieser Bereich wurde in neun Schritten abgedeckt, mit besonderem Fokus auf die kristallographischen Phasenübergänge. Bei jedem Schritt wurde die rein elastische Streuung entlang $\mathbf{Q} = (h \frac{3}{2} \frac{1}{2})$ mit $-0,7 \leq h \leq 2,3$ gemessen. Diese Scans sind in Abb. 3.4 schematisch dargestellt. Zwei weitere Scans wurden zur späteren Untergrundkorrektur ohne Probe bei 310 K und 780 K durchgeführt.

Die folgenden Schritte wurden zur Datenreduktion unternommen: Aufgrund der schwachen Temperaturabhängigkeit konnte die Streuung des leeren Behälters linear interpoliert werden. Dieser Untergrund wurde von den gemessenen Daten abgezogen. Datenpunkte, an denen die gemessene Intensität geringer war als das Dreifache der interpolierten Untergrundintensität, wurden von der weiteren Analyse ausgenommen. Dies traf vor allem für

$(h\frac{3}{2}\frac{1}{2})$ -Punkte um $h = 1,0$ und $h = 1,5$ zu, die mit Pulverreflexen von Kupfer zusammenfallen. Die verbleibenden reduzierten Daten wurden mit der Summe von sechs Voigt-Peaks, die die Überstruktureflexe beschreiben, und einem konstanten Untergrund verfeinert. Bei $T \leq 480$ K musste für eine gute Beschreibung der Überstruktureflexe vom R-Typ eine zusätzliche Voigt-Komponente eingeführt werden. Die Kupferreflexe konnten zudem bei einigen Datensätzen nicht vollständig eliminiert werden, sodass in diesen Fällen ein zusätzlicher Gauß-Peak berücksichtigt werden musste. Bei jeder einzelnen Verfeinerung wurden Intensitätsunterschiede zwischen den Überstruktureflexen bei $\mathbf{Q} = (\frac{1}{2}\frac{3}{2}\frac{1}{2})$ und $\mathbf{Q} = (\frac{1}{2}\frac{3}{2}\frac{1}{2})$ ebenso ausgeschlossen wie Unterschiede der Lorentz-Breite aller Überstruktureflexe vom R-Typ sowie aller Überstruktureflexe vom T-Typ. Die Gauß-Breite aller Voigt-Peaks war auf die für das Spektrometer berechnete \mathbf{Q} -Auflösung festgelegt. Diese wurde mithilfe des iFIT^{265,266}-basierten RESLIBCAL-Pakets berechnet. Dabei wurde die RESLIB-Implementierung des Popovici-Algorithmus²⁶⁷ verwendet. Alle Verfeinerungen wurden mit FITYK 0.9.8²⁶⁸ durchgeführt.

Nach den Messungen entlang $(h\frac{3}{2}\frac{1}{2})$ wurde die Probe auf einem anderen Kupferkeil montiert. Die neue Streuebene (hkk) wurde durch die reziproken Gitterpunkte (100) und (011) definiert. Zusätzliche Messungen der rein elastischen Streuung wurden entlang $(\frac{1}{2}kk)$ mit $-0,25 \leq k \leq 1,25$ und entlang $(h\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ mit $-0,25 \leq h \leq 1,75$ durchgeführt. Diese Messungen wurden jeweils bei 430 K, 480 K und 570 K vorgenommen. Die Streuung des leeren Behälters wurde bei 480 K gemessen. Die Verfeinerungen der $(\frac{1}{2}kk)$ -Scans wurden mit einem Lorentz-Peak und einem linearen Untergrund durchgeführt. Die Peakposition wurde konstant gehalten.

QENS-Spektren im Temperaturbereich von 310 K bis 780 K wurden an EIGER durchgeführt. Die Spektren von 10 K bis 300 K wurden an IN8 gemessen. Bei $\mathbf{Q} = \frac{1}{2}(310)$ und $\mathbf{Q} = \frac{1}{2}(311)$ wurden je neun Messungen von 310 K bis 780 K und je fünf Messungen von 10 K bis 300 K durchgeführt. Zusätzliche Untergrundmessungen wurden an EIGER bei 310 K und 780 K vorgenommen, wobei nur der Ofen und der leere Behälter gemessen wurden. Die Untergrundkorrektur der EIGER-Daten wurde mit linear interpolierten Untergrundintensitäten durchgeführt. Wenn der Untergrundbeitrag zu einem Datenpunkt größer war als die halbe Intensität mit Probe, wurde dieser Datenpunkt von der weiteren Analyse ausgenommen.

3.2 *Ab-initio*-Molekulardynamik

Die *Ab-initio*-Variante der Molekulardynamik (MD) ist eine moderne Methode zur Simulation vielfältiger chemischer, physikalischer und biologischer Prozesse.²⁶⁹ Das Grundprinzip entspricht dem der klassischen MD, bei der für eine gegebene Startkonfiguration von Atomen auf Basis bekannter interatomarer Potentiale die Kräfte auf jedes Atom berechnet werden. Anschließend wird ein Zeitschritt ausgeführt, während dessen die Beschleunigung der Atome durch die berechneten Kräfte erfolgt. Die resultierenden Atompositionen werden gespeichert und dienen als Basis für die nächste Berechnung der Kräfte. Dieser Rechenprozess wird beliebig oft wiederholt. Aus den zeitabhängig aufgezeichneten Atompositionen können im Anschluss Erkenntnisse über dynamische Eigenschaften des Materials, chemische Reaktionen etc. gewonnen werden. So gibt z. B. die Wurzel aus der mittleren quadratischen Verschiebung (engl. root mean square displacement, RMSD) an, wie weit sich ein Atom seit Beginn der Simulation vom Ausgangspunkt entfernt hat. Daran lässt sich ablesen, wie frei sich die Atome im Material bewegen können.

Wenn die Berechnung von Materialeigenschaften im Gleichgewicht das Ziel einer Simulation ist, müssen einige Parameter konstant gehalten werden.²⁷⁰ Bestimmte Kombinationen unveränderlicher Größen werden hierbei sogenannten Ensembles zugeordnet. Im Fall des mikrokanonischen Ensembles werden Teilchenzahl, Volumen und Gesamtenergie konstant gehalten. Im Gleichgewicht ist dann die Entropie maximal. Daneben gibt es u. a. das kanonische Ensemble mit konstanter Teilchenzahl, konstantem Volumen und konstanter Temperatur zur Minimierung der freien Energie und das großkanonische Ensemble mit konstantem chemischem Potential, konstantem Volumen und konstanter Temperatur zur Minimierung des großkanonischen Potentials.

Bei der *Ab-initio*-MD werden für jeden Zeitschritt alle interatomaren Kräfte *ab initio* (aus den Grundkräften) berechnet.^{271–273} Dadurch erübrigt sich die Verwendung empirischer Parameter. Weiterhin werden Besonderheiten wie teilweise ionische und teilweise kovalente Bindungen sowie quantenmechanische Effekte implizit berücksichtigt. Häufig greifen solche Simulationen zur Lösung der quantenmechanischen Gleichungen auf die Dichtefunktionaltheorie (DFT) unter Verwendung der lokalen Dichtenäherung nach Kohn und Sham²⁷⁴ zurück.^{269,270} Ein Beispiel für eine *Ab-initio*-MD-Methode ist die Born-Oppenheimer-MD, die auf der Born-Oppenheimer-Näherung basiert.²⁶⁹ Hierbei werden die Kräfte, die auf die Atome wirken, auf Basis quantenmechanischer Prinzipien berechnet.^{269,270} Die Beschreibung der Atombewegungen im Verlauf des Zeitschritts erfolgt hingegen auf Basis der klassischen Mechanik. Diese Näherung liefert für kurze Zeitschritte hinreichend genaue Ergebnisse. Nachteilig ist der hohe Rechenaufwand, der unmittelbar aus der

Berechnungsmethode resultiert: In klassischen MD-Simulationen sind Atome die einzigen Einheiten. In *Ab-initio*-MD-Simulationen bestimmen die Valenzelektronen die Kräfte auf die Atome, sodass sich die Zahl der wechselwirkenden Teilchen in der Simulation deutlich erhöht.

Die Car-Parrinello-MD hingegen nutzt aus, dass die Schrödingergleichung nur einmal von Grund auf gelöst werden muss, wenn die Elektronen als eigenständige Freiheitsgrade berücksichtigt und propagiert werden.²⁷¹ Dadurch reduziert sich der Rechenaufwand insbesondere bei größeren Systemen erheblich, sodass in vielen Fällen die Simulation überhaupt erst durchgeführt werden kann. Bei der Car-Parrinello-MD sind die Basisfunktionen, mit deren Hilfe die Wellenfunktionen der Elektronen dargestellt werden, grundsätzlich frei wählbar.²⁷⁰ Im einfachsten Fall werden ebene Wellen verwendet. Somit werden die Wellenfunktionen durch ihre Fourierkomponenten dargestellt. Allerdings muss die Basis auf eine endliche Anzahl von Basisfunktionen beschränkt werden. Hierzu wird eine Grenzenenergie festgelegt. Dabei handelt es sich um die kinetische Energie derjenigen Basisfunktion, bis zu der alle Funktionen in die Berechnung einbezogen werden.²⁶⁹ Weiterhin muss das Integral über eine Brillouinzone durch eine Summe mit einer endlichen Anzahl an Stützpunkten (*k*-Punkten) ersetzt werden.

Eine weitere Möglichkeit, den Rechenaufwand zu reduzieren, ergibt sich aus der Beobachtung, dass die Wellenfunktionen insbesondere in der Nähe des Atomkerns stark oszillieren, während diese Bereiche kaum zu den interatomaren Wechselwirkungen beitragen.²⁶⁹ Daher werden die tatsächlichen Wellenfunktionen in der Nähe des Atomkerns häufig durch ein vereinfachtes Pseudopotential ersetzt. Dadurch werden die inneren Elektronen mit den Atomkernen zu inaktiven „Atomrümpfen“ zusammengefasst. Gleichzeitig werden die Orbitale der Valenzelektronen durch Pseudoorbitale ersetzt, die in der Nähe des Atomkerns eine vereinfachte Struktur aufweisen. Einerseits führen diese Vereinfachungen zu einer Verringerung der Teilchenzahl und damit der Freiheitsgrade. Andererseits können die glatteren Wellenfunktionen durch eine kleinere Basis hinreichend genau beschrieben werden, sodass der Rechenaufwand weiter reduziert wird. Eine allgemeinere Form der oben dargestellten Pseudopotentiale ist der Ansatz der erweiterten ebenen Wellen.^{269,270,275,276} Dieser Ansatz basiert auf der Verwendung von Pseudowellenfunktionen, die formal durch eine lineare Transformation aus den tatsächlichen Wellenfunktionen erzeugt werden und in der Nähe des Atomkerns keine Oszillationen aufweisen. Die erweiterten ebenen Wellen stellen bei vergleichbarem Rechenaufwand eine weniger starke Vereinfachung der realen Physik dar als die Pseudopotentiale und sind flexibler an die Fragestellung anpassbar.

3.2.1 Durchführung und Auswertung der Simulationen

Um die dynamischen Eigenschaften von NBT und NBT-BT zu untersuchen, können klassische MD-Simulationen nicht verwendet werden, da hierfür keine interatomaren Potentiale existieren. Stattdessen werden *Ab-initio*-MD-Simulationen genutzt.^c Da die Anzahl der Valenzelektronen von Bismut und Titan besonders hoch ist, erfordern *Ab-initio*-MD-Simulationen von NBT jedoch besonders viel Rechenzeit. Umgekehrt erfordert die Untersuchung der dynamischen Eigenschaften eine große Zahl von Simulationsschritten, die nur durch eine Verkleinerung der Simulationszelle erreicht werden kann. Eine Zelle von $2 \times 2 \times 2$ pseudokubischen Einheitszellen ($a \approx 3,9 \text{ \AA}$) mit periodischen Randbedingungen ist ausreichend groß, um verschiedene Verkipplungsordnungen anzunehmen. Diese Größe ist jedoch für Simulationen mit komplexen Kationenordnungen, Bariumdotierung, Koexistenz mehrerer Verkipplungssysteme oder Ensembles von PNR bei Weitem nicht ausreichend.

Ab-initio-MD-Rechnungen an NBT wurden mithilfe des DFT-Pakets VIENNA AB INITIO SIMULATION PACKAGE (VASP) durchgeführt.^{277,278} Dabei wurden erweiterte ebene Wellen zusammen mit der lokalen Dichtenäherung verwendet. Die Zelle bestand aus 40 Atomen mit den folgenden Valenzelektronenkonfigurationen: O: $2s^2 2p^4$, Na: $2p^6 3s^1$, Ti: $3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$, Bi: $5d^{10} 6s^2 6p^3$. Die Grenzenergie der ebenen Wellen wurde auf 500 eV festgelegt. Die Elektronenkonfigurationen wurden optimiert, bis die Energie der Zelle sich um weniger als 10^{-5} eV änderte. Die Anzahl der k-Punkte wurde auf eins gesetzt. Ein Zeitschritt von 1 fs wurde verwendet, um Zeitspannen von 25 ps bis 100 ps im kanonischen Ensemble zu simulieren. Zwei verschiedene A-Kationenordnungen wurden untersucht: 001- und 111-Ordnung. Als Ausgangsstruktur wurde die rhomboedrische Phase mit $a^-a^-a^-$ -Verkipplungssystem (Raumgruppe $R3c$) gewählt. Die Raumgruppe wird für die hochsymmetrische Konfiguration angegeben, ohne Berücksichtigung der A-Kationenordnung.

Die Auswertung der *Ab-initio*-MD-Daten wurde mithilfe verschiedener Versionen des nMOLDYN-Pakets²⁷⁹ durchgeführt. Sowohl die RMSD als auch der SCSF wurden mit nMOLDYN 3.0.8 berechnet. Der DCSF wurde mit nMOLDYN 4.0.0 mit einer Energieauflösung von $0,0688 \text{ ps}^{-1}$ (Standardabweichung) berechnet, was der instrumentellen Auflösung von EIGER (Halbwertsbreite: 0,67 meV) entspricht. Der DISF wurde ebenfalls berechnet, erwies sich jedoch gegenüber dem DCSF als vernachlässigbar.

^cDie Simulationen wurden von Dr. Kai-Christian Meyer, Fachgebiet Materialmodellierung, durchgeführt.

4 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen und Simulationen dargestellt. Weiterhin zeigt es die Auswertung der Daten und die Modelle, die daraus entwickelt werden.

4.1 Mikrostruktur von NBT-3,6BT

Aus den Messungen der diffusen Neutronenstreuung lassen sich einige Erkenntnisse zur Mikrostruktur der Probe ableiten. Zu diesem Zweck wird im Folgenden die Abhängigkeit der gemessenen Intensität von Temperatur und Streuvektor betrachtet. Anschließend wird ein Zusammenhang mit den dielektrischen Eigenschaften hergestellt.

4.1.1 Qualitative und quantitative Beschreibung der Daten

Die Temperatur- und Q -Abhängigkeit der elastischen Neutronenstreuung entlang $(h \frac{3}{2} \frac{1}{2})$ sind in Abb. 4.1 dargestellt. Fehlende Datenpunkte um $h = 1,0$ und $h = 1,5$ wurden wegen starker Streuung des Kupferbehälters von der weiteren Behandlung ausgenommen. Bei 310 K sind die Überstrukturreflexe vom R-Typ bei $h = \pm \frac{1}{2}$ stark und wohldefiniert, wohingegen die Streuung bei den Überstrukturreflexen vom T-Typ bei $h = 0$ und $h = 2$ viel schwächer und breiter ist. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Intensität der Überstrukturreflexe vom R-Typ deutlich ab, auch wenn sie selbst bei 780 K sichtbar bleiben. Die Überstrukturreflexe vom T-Typ werden im mittleren Temperaturbereich stärker und schärfer, sind aber immer sichtbar breiter als die Überstrukturreflexe vom R-Typ. Darüber hinaus gibt es trotz der Untergrundkorrektur auch eine starke, h -unabhängige Komponente. Das Modell für den bei 310 K gemessenen Datensatz sowie dessen Komponenten sind in Abb. 4.2 beispielhaft dargestellt. Das Modell setzt sich zusammen aus einem konstanten Untergrund, mehreren Überstrukturreflexen und einem Pulverreflex des Behälters, der durch die Untergrundkorrektur nicht vollständig eliminiert werden konnte.

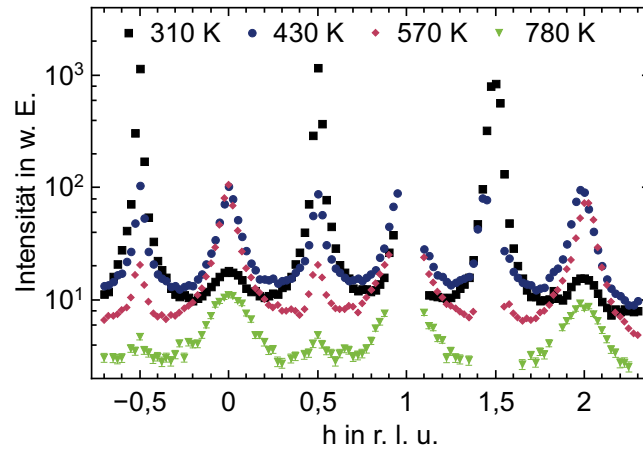


Abbildung 4.1: Q-Abhängigkeit der rein elastischen Neutronenstreuung entlang $(h \frac{3}{2} \frac{1}{2})$ bei ausgewählten Temperaturen nach Untergrundkorrektur. Die Fehlerbalken für die bei 310 K, 430 K und 570 K gemessenen Daten sind kleiner als die Symbole und werden nicht dargestellt.

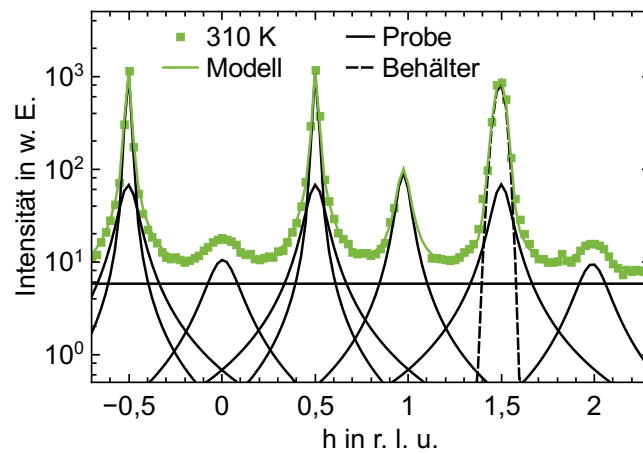


Abbildung 4.2: Q-Abhängigkeit der rein elastischen Neutronenstreuung entlang $(h \frac{3}{2} \frac{1}{2})$ bei 310 K mit angepasstem Modell und dessen Komponenten.

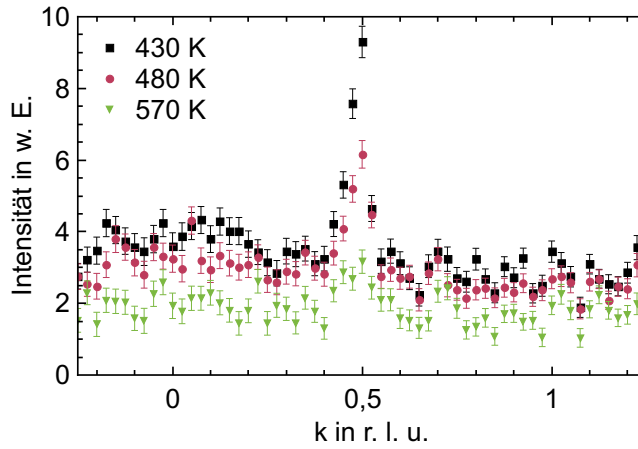


Abbildung 4.3: Q-Abhängigkeit der rein elastischen Neutronenstreuung entlang $(\frac{1}{2}kk)$ bei 430 K, 480 K und 570 K nach Untergrundkorrektur.

In den Messungen entlang $(\frac{1}{2}kk)$, die Abb. 4.3 zeigt, ist ein temperaturabhängiger Überstruktureflex vom M-Typ bei $k = \frac{1}{2}$ deutlich zu sehen. Seine Intensität zeigt dieselbe Temperaturabhängigkeit wie die Überstruktureflexe vom R-Typ, d. h. das Intensitätsverhältnis liegt unter Berücksichtigung der Messunsicherheit konstant bei $\frac{I(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})}{I(\frac{1}{2}\frac{3}{2}\frac{1}{2})} \approx 5-6\%$. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass beide Arten von Überstruktureflexen von denselben Regionen der Probe stammen und dass der Überstruktureflex vom M-Typ nicht auf Streuung höherer Ordnung von Fundamentalflexen wie (111) zurückzuführen ist. Das Auftreten von Mehrfachstreuung, wie in [148] beschrieben, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Darüber hinaus ist das Intensitätsverhältnis $\frac{I(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})}{I(\frac{1}{2}\frac{3}{2}\frac{1}{2})}$, das auf Basis des Modells aus [151] berechnet werden kann, mit ca. 0,2 % selbst für eine homogen monokline Probe deutlich niedriger. Daher können keine definitiven Schlussfolgerungen hinsichtlich der kristallographischen Symmetrie der rhomboedrischen oder monoklinen Phase getroffen werden.

Darüber hinaus ist die Abwesenheit des Überstruktureflexes vom O-Typ bei $(\frac{1}{2}11)$ in Abb. 4.3 bei $k = 1$ von Bedeutung. Levin und Reaney¹⁷⁷ haben argumentiert, dass obwohl $a^-a^-c^+$ -Verkippungen in NBT vorliegen, die Überstruktureflexe vom O-Typ durch Elektronenstreuung unter Umständen nicht nachweisbar seien, da der Streuquerschnitt des Sauerstoffs zu niedrig sei. Im Fall von Neutronenstrahlung ist der Streuquerschnitt des Sauerstoffs deutlich größer, in den $(\frac{1}{2}kk)$ -Scans ist bei $(\frac{1}{2}11)$ aber kein Überstruktureflex

zu sehen. Daher erscheint es unwahrscheinlich, dass in NBT-3,6BT bei mittlerer Temperatur eine orthorhombische Phase mit $a^-a^-c^+$ -Verkippung vorliegt. Daraus folgt, dass der Symmetrieübergang zwischen den koexistierenden $a^-a^-a^-$ - und $a^0a^0c^+$ -Verkippungssystemen nicht über eine Übergangsphase mit $a^-a^-c^+$ -Verkippung geschieht. Stattdessen scheint eine vollständig verkippungsfreie Übergangsschicht wahrscheinlicher, wie sie in Abb. 2.6 dargestellt ist. Weiterhin liefert dieses Modell eine natürliche Erklärung für die Beobachtung einer unverzerrten, kubischen Komponente durch Groszewicz et al.²¹⁹

Schließlich ist festzustellen, dass die Untergrundintensität in den rein elastischen Scans entlang $(\frac{1}{2}kk)$ mit $0,8 \text{ \AA}^{-1} \leq \|Q\| \leq 3,0 \text{ \AA}^{-1}$ (Abb. 4.3) deutlich schwächer ist als die h -unabhängige Komponente, die in den Scans entlang $(h\frac{3}{2}\frac{1}{2})$ mit $2,5 \text{ \AA}^{-1} \leq \|Q\| \leq 4,5 \text{ \AA}^{-1}$ (Abb. 4.1) beobachtet wurde. Der Untergrund in den $(\frac{1}{2}kk)$ -Scans kann daher genutzt werden, um eine Obergrenze für die schwach Q -abhängigen Streubeiträge abzuleiten, die in den $(h\frac{3}{2}\frac{1}{2})$ -Scans auftreten. Der niedrigere Untergrund im überlappenden $\|Q\|$ -Bereich und die Abnahme des Untergrunds mit zunehmendem $\|Q\|$ und T , die in Abb. 4.3 erkennbar ist, kann auch bei den Scans entlang $(h\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ mit $1,1 \text{ \AA}^{-1} \leq \|Q\| \leq 3,1 \text{ \AA}^{-1}$ (Abb. 4.4) beobachtet werden. Eine Extrapolation zu höheren $\|Q\|$ auf Basis der $(\frac{1}{2}kk)$ - und $(h\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ -Daten liefert dementsprechend eine schwach Q -abhängige Untergrundintensität, die erheblich niedriger liegt als die h -unabhängige Intensität, die entlang $(h\frac{3}{2}\frac{1}{2})$ im gemessenen Temperaturbereich zu beobachten ist. Daher ist anzunehmen, dass die h -unabhängige Streuung von den feldabhängigen diffusen Streifen dominiert wird. Ihre Intensität bleibt bis 570 K ungefähr konstant und sinkt bei weiterer Temperaturerhöhung.

4.1.2 Berechnung der Phasenanteile

Abbildung 4.5 zeigt die detaillierte Temperaturabhängigkeit der Intensitäten von Überstrukturreflexen und elastisch diffuser Streuung aus den Messungen entlang $(h\frac{3}{2}\frac{1}{2})$. Die Intensität der Überstrukturreflexe wurde parallel zu h integriert. Die diffuse Streuintensität entspricht dem konstanten Untergrund in Abb. 4.2. Die rhomboedrischen, tetragonalen und kubischen Phasenanteile wurden auf Basis der integrierten Intensitäten der Überstrukturreflexe abgeschätzt. Der kubische Phasenanteil f_C bei Raumtemperatur wurde aus [219] entnommen und beträgt $f_C = (5,5 \pm 1,5) \%$. Jones und Thomas²⁸⁰ haben für NBT gezeigt, dass die Verkippungswinkel in der rhomboedrischen und der tetragonalen Phase über große Temperaturbereiche nur schwach temperaturabhängig sind. Daher wird die Annahme getroffen, dass die Temperaturabhängigkeit der Strukturfaktoren vernachlässigt werden kann. Die Dämpfung durch thermische Oszillationen der Atome bleibt ebenfalls

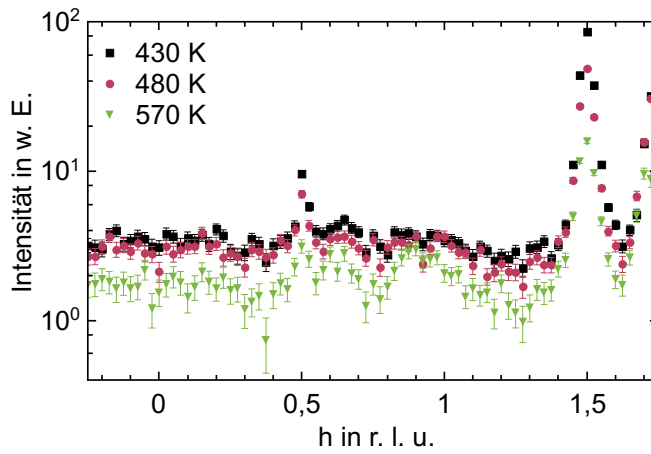


Abbildung 4.4: Q-Abhängigkeit der rein elastischen Neutronenstreuung entlang $(h \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ bei 430 K, 480 K und 570 K nach Untergrundkorrektur.

unberücksichtigt.

Für die Überstrukturreflexe vom R-Typ wurden die Strukturfaktoren auf Basis eines $R3c$ -Modells mit einem Verkipfungswinkel von $6,52^\circ$ um die pseudokubische $[111]$ -Achse berechnet. Dieser Verkipfungswinkel entspricht den von Ranjan and Dwiwedi²¹¹ angegebenen Atompositionen. Da der Verkipfungswinkel von reinem NBT in der rhomboedrischen Raumtemperaturphase mit $8,24^\circ$ angegeben wurde,²⁸⁰ wird die relative Unsicherheit aller Verkipfungswinkel pauschal mit 20 % angenommen. Eine Aufspaltung der Bi^{3+} -Position um $0,30 \text{ \AA}$ in $\langle 01\bar{1} \rangle$ -Richtung¹⁴² wurde ebenfalls berücksichtigt. In der tetragonalen Phase hat die Ti^{4+} -Verschiebung entlang $[001]$ keinen Einfluss auf die Intensitäten der Überstrukturreflexe. Da der Verkipfungswinkel für NBT-3,6BT noch nicht als Funktion der Temperatur bestimmt wurde, basiert das Modell auf den Atompositionen, die von Jones und Thomas²⁸⁰ für reines NBT bei 673 K angegeben wurden. Diese entsprechen einem Verkipfungswinkel von $4,80^\circ$ um die pseudokubische $[001]$ -Achse.

Für die Berechnung der in Abb. 4.6 dargestellten Phasenanteile wurden die gemessenen Intensitäten der Überstrukturreflexe durch die berechneten $|F|^2$ und die Lorentz-Faktoren $L = \frac{1}{\sin 2\theta}$ dividiert. Zudem wird eine zufällige Orientierung von Verkippungsdomänen angenommen, wohingegen die berechneten Werte einem eindomänigen Einkristall entsprechen. Für die geringere Anzahl äquivalenter Überstrukturreflexe im Fall des eindomänigen Einkristalls wurde ebenfalls eine Korrektur durchgeführt. Schließlich wurde

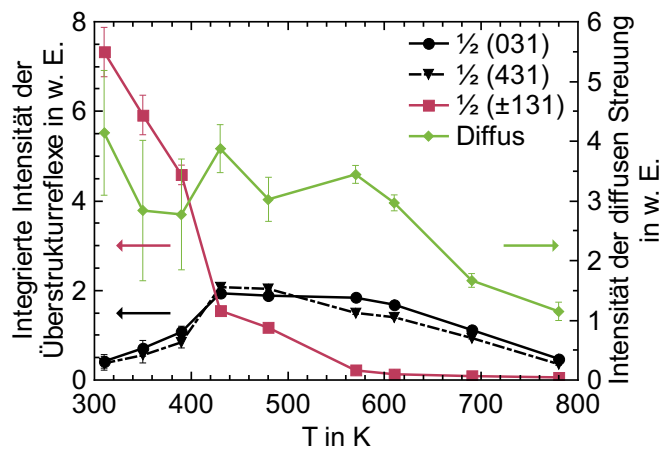


Abbildung 4.5: Temperaturabhängigkeit der parallel zu h integrierten Intensität der Überstruktureflexe. Farbschema: T-Typ: schwarz, R-Typ: rot, diffuse Streuung: grün. Die Linien dienen der optischen Führung.

angenommen, dass die so berechnete, reduzierte Intensität proportional zu den jeweiligen Phasenanteilen ist. Sie wurde für beide Überstruktureflexe vom T-Typ einzeln berechnet und anschließend gemittelt. Um die Proportionalitätskonstante zu erhalten, wurde die Summe der Phasenanteile der nicht-kubischen Phasen zugrunde gelegt. Mit der Annahme, dass diese Proportionalitätskonstante nicht temperaturabhängig ist, konnten alle Phasenanteile als Funktion der Temperatur berechnet werden. Die Fehlerbalken wurden durch Fehlerfortpflanzungsrechnung bestimmt.

In Abb. 4.6 fällt sofort auf, dass die rhomboedrische und tetragonale Phase im gesamten untersuchten Temperaturbereich vorhanden sind, obwohl die makroskopischen Phasenübergänge von rhomboedrisch zu tetragonal bei 463 K und von tetragonal zu kubisch bei 583 K im abgedeckten Temperaturbereich liegen. Der tetragonale Phasenanteil ist selbst bei Raumtemperatur sehr bedeutend, also mehr als 100 K unterhalb des makroskopischen Phasenübergangs von rhomboedrisch zu tetragonal. Mit zunehmender Temperatur nimmt der rhomboedrische Phasenanteil kontinuierlich ab. Die deutlichste Abnahme ist zwischen 390 K und 430 K zu beobachten, also im Bereich des makroskopischen Phasenübergangs. In diesem Temperaturbereich erfolgt gleichzeitig die stärkste Zunahme des tetragonalen Phasenanteils. Der kubische Phasenanteil scheint unterhalb von ca. 430 K konstant zu bleiben. Bei weiterer Erwärmung nimmt er im Rahmen der Genauigkeit linear zu. Trotzdem liegt der kubische Phasenanteil bei 780 K, also ca. 200 K über dem Phasenübergang

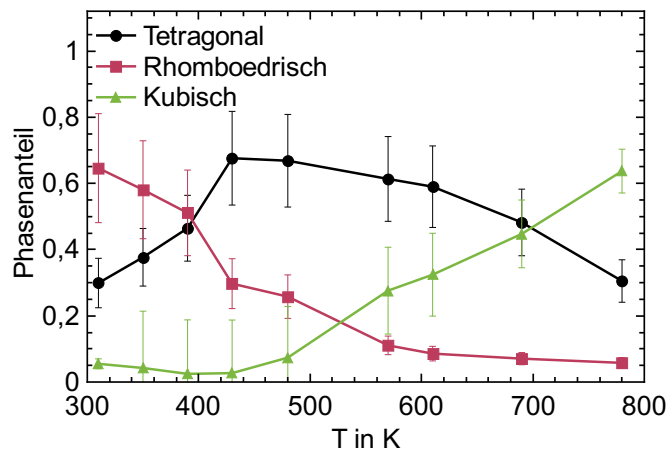


Abbildung 4.6: Temperaturabhängigkeit der Phasenanteile, berechnet aus den integrierten Intensitäten der Überstrukturereflexe. Die Linien dienen der optischen Führung.

von tetragonal zu kubisch, lediglich bei ca. 64 %, da immer noch rhomboedrische und tetragonale Bereiche vorhanden sind. Rund um den makroskopischen Phasenübergang bei 583 K sind hingegen keine wesentlichen Änderungen der Trends zu beobachten.

4.1.3 Berechnung der Korrelationslängen

Die Korrelationslängen der Verkipplungsordnung in den rhomboedrischen und tetragonalen Domänen wurden aus den Lorentz-Verbreiterungen der Überstrukturereflex-Profile berechnet. Die Berechnung beruht auf der Annahme, dass die Korrelationen aus (möglicherweise eingefrorenen) Fluktuationen resultieren, die zu einer Ornstein-Zernike-Form der Korrelationsfunktion führen. Die charakteristische Korrelationslänge ξ ist somit umgekehrt proportional zur halben Halbwertsbreite Γ des zugehörigen Streupeaks im reziproken Raum. Die mathematische Beziehung lautet $\xi = \frac{a}{2\pi\Gamma}$, mit Γ in r.l.u. und dem Gitterparameter a . Die sich daraus ergebenden Korrelationslängen sind in Abb. 4.7 dargestellt. Aus der Beschreibung der Überstrukturereflexe vom R-Typ unterhalb von 480 K durch zwei Voigt-Komponenten folgen entsprechend zwei charakteristische Längenskalen der rhomboedrischen Verkipplungsordnung.

Abbildung 4.7 zeigt, dass bis 390 K die langreichweitigen Korrelationen in den rhomoe-

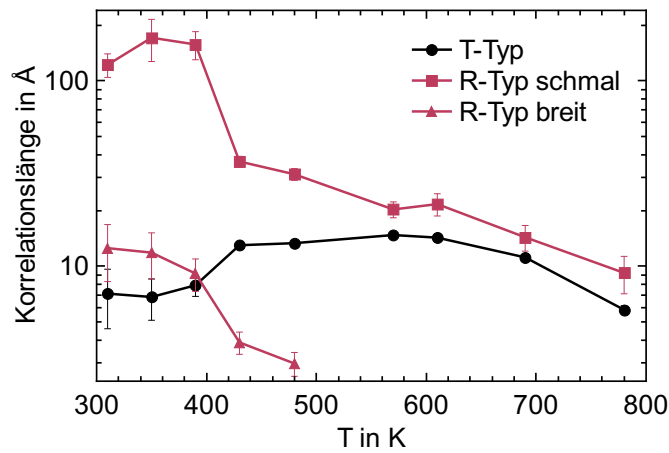


Abbildung 4.7: Temperaturabhängigkeit der Verkipplungskorrelationslänge in den rhomboedrischen und tetragonalen Domänen. Die Linien dienen der optischen Führung.

drischen Domänen auf einer Längenskala von ca. 150 Å auftreten. Bei höherer Temperatur wird eine kontinuierliche Abnahme der Korrelationslänge beobachtet. Die Längenskala der kurzreichweitigen Korrelationen verringert sich von 13 Å bei 310 K auf 3 Å oberhalb von 430 K, also eine pseudokubische Einheitszelle.

Die Korrelationslänge der tetragonalen Domänen nimmt hingegen im Bereich des Phasenübergangs von rhomboedrisch zu tetragonal um den Faktor zwei zu und steigt weiter bis zu ihrem Maximum von ca. 15 Å um 600 K. Besonders fällt auf, dass die Korrelationslänge der Verkipplungen in den tetragonalen Domänen selbst dann unter 15 Å bleibt, wenn die Probe makroskopisch tetragonal ist. Dies deutet stark darauf hin, dass die tetragonalen Domänen kleine Plättchen in einer rhomboedrischen oder kubischen Matrix sind.

Der Phasenanteil einerseits und die Verkipplungskorrelationslänge andererseits scheinen in beiden Phasen qualitativ korreliert zu sein (vgl. Abb. 4.6 und 4.7). Es stellt sich heraus, dass die Korrelationskoeffizienten r_{xy} für die rhomboedrische Phase bei 0,92 (schmale Komponente) bzw. 0,996 (breite Komponente) und für die tetragonale Phase bei 0,92 liegen. Nach Eliminierung des Temperatureinflusses bleiben partielle Korrelationskoeffizienten $r_{xy \setminus T}$ von 0,80 bzw. 0,95 für die rhomboedrische Phase. Beide Korrelationskoeffizienten liegen also nach Eliminierung des Temperatureinflusses niedriger, sodass ein kausaler Zusammenhang zwischen Korrelationslänge und Phasenanteil nicht belegt werden kann.

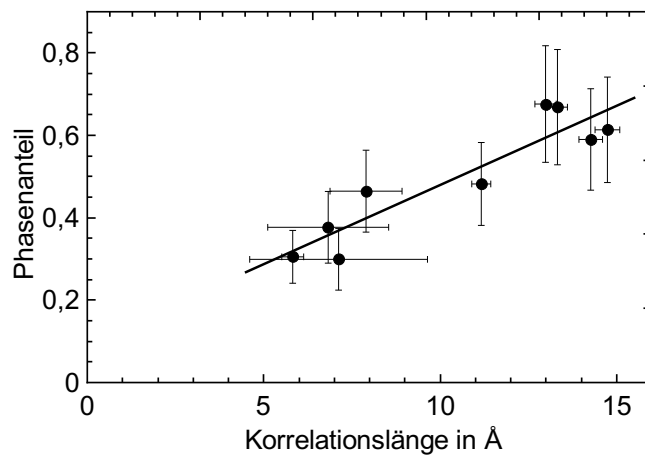


Abbildung 4.8: Streudiagramm der tetragonalen Phasenanteile und Verkippungskorrelationslängen. Die durchgezogene Linie ist eine Regressionsgerade.

Für die tetragonale Phase hingegen liegt $r_{xy\backslash T}$ mit 0,93 höher als r_{xy} . Dies lässt vermuten, dass der Phasenanteil tatsächlich von der Korrelationslänge abhängt. Diese Abhängigkeit wird in Abb. 4.8 gezeigt.

Eine mögliche Erklärung für diesen linearen Zusammenhang kann von der Abhängigkeit der Oktaederverkippung von der kurzreichweitigen chemischen Ordnung abgeleitet werden. Der Einfluss der kurzreichweitigen chemischen Ordnung auf die Stabilität verschiedener Verkippungssysteme wurde mithilfe der DFT für reines NBT gezeigt.¹⁸⁰ Ein zentrales Ergebnis von Gröting et al.¹⁸⁰ war, dass bei Umgebungsdruck die mit „110“, „11-01xy“ und „111“ bezeichneten lokalen Kationenkonfigurationen eher zu gegenphasigen a^-a^- -Verkippungen führen, während bei lokaler „10-01z“, „all3+1“- und „001“-Kationenordnung eher $a^-a^-c^+$ -Verkippungen auftreten. In Übereinstimmung mit Levin und Reaney¹⁷⁷ schlagen Gröting et al.¹⁸⁰ die Existenz chemisch geordneter Nanoregionen mit $a^-a^-c^+$ -Verkippung vor, die in eine rhomboedrische Matrix eingebettet sind. Wie in Abschnitt 4.1.1 gezeigt, sind im Fall von NBT-3,6BT jedoch keine Überstruktureflexe vom O-Typ zu beobachten. Daher ist davon auszugehen, dass die gleichphasigen Verkippungen in NBT-3,6BT in den tetragonalen Nanoregionen mit $a^0a^0c^+$ -Verkippung vorliegen. Dieser Unterschied zwischen NBT und NBT-3,6BT scheint unter Berücksichtigung der Tatsache plausibel, dass NBT-3,6BT näher am tetragonalen Phasenfeld liegt, Ma et al.¹⁵² zufolge sogar in einem anderen Phasenfeld als reines NBT.

Die lokale Kationenordnung ist stabil, solange keine Kationendiffusion stattfindet. Folglich sind die tetragonalen Nanoregionen ortsfest und es kann angenommen werden, dass ihre Anzahldichte keine starke Temperaturabhängigkeit zeigt. Die tetragonalen Plättchen werden also chemisch festgehalten. Über diesen Effekt der lokalen Na/Bi-Ordnung hinaus hängt die Verkipplungsstruktur stark von der Ba^{2+} -Konzentration ab,²⁸¹ sodass eine chemische Inhomogenität den Halteeffekt in NBT-BT noch verstärken könnte. Die in Abb. 4.8 dargestellte Korrelation kann folglich dahingehend interpretiert werden, dass sich bei einer Änderung der Temperatur die Dicke der tetragonalen Plättchen am stärksten verändert, während die Ausdehnung in den anderen Richtungen konstant bleibt. Somit wäre das Volumen der Plättchen eine lineare Funktion ihrer Dicke. Die Dicke wiederum entspricht der Verkipplungskorrelationslänge, sofern entlang der tetragonalen [001]-Richtung keine Stapelfehler auftreten. Wenn die Anzahldichte der tetragonalen Plättchen schließlich als konstant angenommen wird, ergibt sich schließlich eine lineare Abhängigkeit des Phasenanteils von der Verkipplungskorrelationslänge.

4.1.4 Temperaturabhängigkeit der Mikrostruktur

Auf dieser Grundlage stellt sich die Mikrostruktur wie folgt dar: Die tetragonalen Plättchen sind ungleichmäßig im Kristall verteilt, was für reines NBT bereits gezeigt wurde.^{203,207} Bei tiefen Temperaturen werden sie von großen rhomboedrischen Domänen umgeben. Die Inkompatibilität der Verkipplungssysteme führt zu einem kontinuierlichen Übergang, der in manchen Fällen eine dünne, kubische Schicht an der Grenzfläche beinhaltet. Aufgrund der verringerten Stabilität des rhomboedrischen Verkipplungssystems bei mittleren Temperaturen schrumpfen die rhomboedrischen Domänen, während die tetragonalen Plättchen wachsen. Bei hohen Temperaturen verschwinden einige rhomboedrische Domänen, aber auch die tetragonalen Plättchen beginnen zu schrumpfen. Die kubischen Grenzschichten, die nun alle Plättchen umgeben, wachsen weiter und verbinden sich zu einer durchgängigen Matrix.

Abbildung 4.9 zeigt ein Modell für die Entwicklung der in Abb. 2.6 skizzierten Domänenstruktur mit zunehmender Temperatur. Der niedrige kubische Phasenanteil bei niedrigen bis mittleren Temperaturen deutet darauf hin, dass die verkipplungsfreien Schichten um die tetragonalen Plättchen mit einer Dicke von ungefähr einer Einheitszelle sehr dünn sind. Teilweise erfolgt der Verkipplungsübergang über so kurze Distanz, dass überhaupt keine verkipplungsfreie Lage auftritt. In diesem Fall sind alle Lagen verzerrt. Bei hoher Temperatur wird die kubische Phase dominant und die rhomboedrische Phase verschwindet. Dies bedeutet, dass die beobachtete Abnahme der Korrelationslänge in der rhomboedrischen

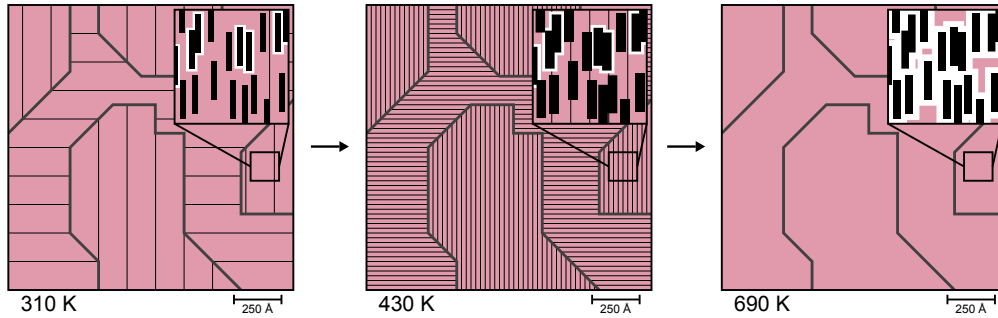


Abbildung 4.9: Entwicklung der Mikrostruktur mit steigender Temperatur. Die temperaturabhängige Form der tetragonalen Plättchen und verkippungsfreien Zwischenlagen wird in den Einsatzbildern gezeigt.

Phase bei der Erwärmung nur teilweise auf eine Fragmentierung der Domänen innerhalb der rhomboedrischen Regionen zurückzuführen ist, die hauptsächlich bei niedrigen bis mittleren Temperaturen beobachtet wurde.¹⁶⁰ Das kontinuierliche (Zusammen-)Wachsen der verkippungsfreien Regionen führt zudem zu einer Verschiebung der Phasengrenzen in Richtung der rhomboedrischen Domänen, sodass deren Größe abnimmt.

4.1.5 Bezug zu den dielektrischen Eigenschaften

Die Temperaturabhängigkeiten der dielektrischen Permittivität ε und der quadratischen Korrelationslänge der tetragonalen Domänen werden in Abb. 4.10 verglichen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Temperaturabhängigkeiten sehr ähnlich sind. Dies deutet darauf hin, dass die Dicke der tetragonalen Plättchen für die dielektrischen Eigenschaften von NBT-basierten Relaxoren von großer Bedeutung ist. Bemerkenswert ist jedoch die quadratische Abhängigkeit, die sich folgendermaßen erklären lässt: Wie in Abschnitt 4.1.3 gezeigt werden konnte, hängt die Korrelationslänge ξ der tetragonalen Plättchen linear mit deren Volumenanteil f_T zusammen: $\xi \propto f_T$. Gleichzeitig ist die makroskopische Permittivität ε der Probe durch den Mittelwert der lokalen Polarisierbarkeit $\varepsilon_{\text{lok}}(\mathbf{r})$ an jedem Punkt \mathbf{r} der Probe gegeben: $\varepsilon = \frac{1}{V} \int \varepsilon_{\text{lok}}(\mathbf{r}) d^3r$. Wenn weiterhin nur die tetragonalen Domänen mit einem konstanten Betrag $\varepsilon_{\text{lok}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\text{tet}}$ zur Permittivität der Probe beitragen, wäre die Permittivität direkt proportional zum Volumenanteil der tetragonalen Plättchen: $\varepsilon = f_T \varepsilon_{\text{tet}}$. Aufgrund der Proportionalität zwischen f_T und ξ wäre folglich auch ein linearer Zusammenhang zwischen der Korrelationslänge und der makroskopischen Permittivität zu beobachten: $\varepsilon \propto \xi \varepsilon_{\text{tet}}$. Wie Abb. 4.10 zeigt, ist dies jedoch nicht der Fall.

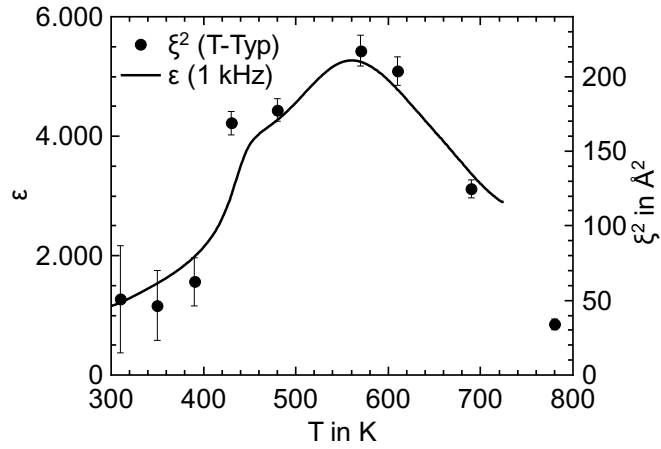


Abbildung 4.10: Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Permittivität ε und quadratische Korrelationslänge ξ^2 der tetragonalen Domänen.

Die Beobachtung, dass ε tatsächlich proportional zu ξ^2 ist, könnte darauf hindeuten, dass die lokale Polarisierbarkeit ε_{tet} linear mit zunehmendem Abstand z von der unverzerrten kubischen Phase zunimmt, also $\varepsilon_{\text{tet}}(z) \propto z$. Dies wäre nachvollziehbar, da sich auch die Oktaederverkippung nicht sprunghaft ändert, sondern mit z kontinuierlich zunimmt (vgl. Abschnitt 2.1.2). Daraus würde für ein tetragonales Plättchen folgen:

$$\varepsilon = \frac{1}{V} \int \varepsilon_{\text{lok}}(\mathbf{r}) d^3r \propto \int_{-\xi/2}^{\xi/2} \varepsilon_{\text{tet}}(z) dz \propto \xi^2 \quad (4.1)$$

ε wäre demnach, wie beobachtet, proportional zu ξ^2 und der größte Beitrag zu den dielektrischen Eigenschaften von NBT-3,6BT würde aus dem Inneren der tetragonalen Plättchen stammen.

4.2 Lokale Dynamik von NBT-3,6BT

Weitere Anhaltspunkte zu den dynamischen Eigenschaften von NBT-3,6BT liefert die gemeinsame Analyse von QENS und *Ab-initio*-MD-Simulationen, die im Folgenden darge-

stellt wird.

4.2.1 Zusammenführung von Simulationen und Experimenten

Zunächst müssen die berechneten QENS-Spektren in Bezug zu den gemessenen Daten gesetzt werden. Die QENS-Spektren wurden an NBT-3,6BT bei $\frac{1}{2}(310)$ und $\frac{1}{2}(311)$ gemessen, wobei die experimentelle Temperatur T_{exp} im Bereich $310 \text{ K} \leq T_{\text{exp}} \leq 780 \text{ K}$ lag. DCSF-Berechnungen wurden für *Ab-initio*-MD-Simulationen von NBT mit reiner 001- oder 111-Ordnung im Simulationstemperaturbereich $100 \text{ K} \leq T_{\text{sim}} \leq 1000 \text{ K}$ durchgeführt. Linearkombinationen der 001- und 111-Spektren bei einer gegebenen Simulationstemperatur werden berechnet, um eine makroskopische Probe mit unterschiedlich geordneten Domänen zu repräsentieren. Die daraus resultierenden Spektren werden wiederum linear kombiniert, um ein berechnetes Spektrum bei der Modelltemperatur T_{mod} mit $T_{\text{sim},1} \leq T_{\text{mod}} \leq T_{\text{sim},2}$ zu erhalten. Beispielsweise ist das Spektrum bei $T_{\text{mod}} = 770 \text{ K}$ die Summe aus 30 % des Spektrums mit $T_{\text{sim},1} = 700 \text{ K}$ und 70 % des Spektrums mit $T_{\text{sim},2} = 800 \text{ K}$. Somit bleiben folgende Parameter, die empirisch angepasst werden müssen, um Profil und relative Intensität des quasielastischen Anteils der gemessenen Spektren zu reproduzieren:

- Gewichtung der Kationenordnungen
- Beziehung zwischen T_{sim} und T_{mod}
- globale Skalierung der Intensität aller berechneten Spektren
- Steigung des Untergrunds
- Verschiebung des Energie-Nullpunkts

Die beste Übereinstimmung wird mit einem 001-geordneten Anteil von 90 % und einem 111-geordneten Anteil von 10 % erreicht. Darüber hinaus muss die Temperaturskala wie folgt angepasst werden:

$$T_{\text{mod}} = 0,5574 T_{\text{exp}} + 498,9 \text{ K} \quad (4.2)$$

Somit ergibt sich für das oben genannte Beispiel, dass die Modelltemperatur $T_{\text{mod}} = 770 \text{ K}$ der experimentellen Temperatur $T_{\text{exp}} = 480 \text{ K}$ entspricht. Die Konstruktion des modellierten QENS-Spektrums bei $\frac{1}{2}(310)$ ist in Abb. 4.11 beispielhaft dargestellt. Wie Abb. 4.11 deutlich zeigt, wird das gemessene QENS-Spektrum im quasielastischen und inelastischen Bereich genau reproduziert. Das modellierte QENS-Spektrum wird durch die Simulation mit 001-Ordnung bei 800 K geprägt. Der Einfluss der Simulation bei 700 K beschränkt sich

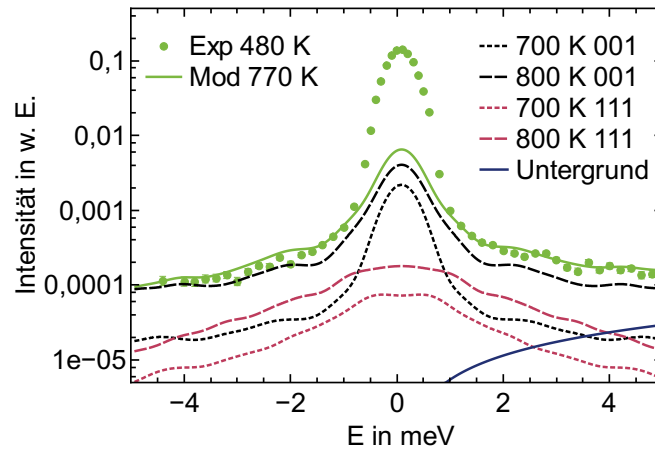


Abbildung 4.11: Konstruktion des modellierten QENS-Spektrums (grüne Linie) bei $T_{\text{mod}} = 770 \text{ K}$ (entspricht gemäß Gl. (4.2) $T_{\text{exp}} = 480 \text{ K}$) am reziproken Gitterpunkt $\frac{1}{2}(310)$ im Vergleich mit den bei 480 K gemessenen Daten (grüne Punkte). Das Modell setzt sich aus Simulationen des 001-geordneten NBT (schwarz) und des 111-geordneten NBT (rot) bei $T_{\text{sim},1} = 700 \text{ K}$ (kurz gestrichelt) und $T_{\text{sim},2} = 800 \text{ K}$ (lang gestrichelt) sowie einem linearen Untergrund (blaue Linie) zusammen.

vorwiegend auf den Bereich der elastischen Streuung. Die Verbreiterung des zentralen Peaks ist bei 700 K deutlich schwächer ausgeprägt und der große Abstand zwischen den Kurven bei $|E| > 1,5 \text{ meV}$ weist auf eine insgesamt schwächere Dynamik hin. Die Simulationen des 111-geordneten NBT unterscheiden sich qualitativ nur unwesentlich. Der sichtbare quantitative Unterschied beruht maßgeblich auf der Gewichtung mit 70 % bzw. 30 % bei $T_{\text{mod}} = 770 \text{ K}$. Den größten Einfluss auf das modellierte Spektrum haben diese beiden Datensätze im Bereich mittlerer Energieüberträge von etwa $1 \text{ meV} < |E| < 3 \text{ meV}$. Bei größeren Energieüberträgen kommt zudem der Einfluss des linearen Untergrunds zum Tragen. Um den Vergleich von experimentellen und modellierten QENS-Spektren zu erweitern, werden in Abb. 4.12 Datensätze bei verschiedenen Temperaturen verglichen.

Auch in Abb. 4.12 ist zu erkennen, dass der quasielastische Anteil der gemessenen Spektren genau reproduziert werden konnte. Die gezeigten Datensätze stehen dabei stellvertretend für je neun Spektren, die an den reziproken Gitterpunkten $\frac{1}{2}(310)$ und $\frac{1}{2}(311)$ gemessen und in gleicher Weise modelliert wurden. Abbildung 4.13 erweitert den Vergleich aus Abb. 4.12 noch einmal auf experimentelle Temperaturen $T_{\text{exp}} \leq 300 \text{ K}$.

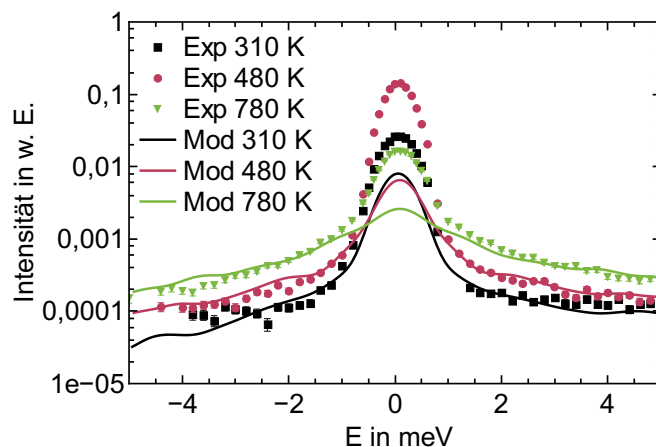


Abbildung 4.12: Vergleich von drei experimentellen und modellierten QENS-Spektren bei $\frac{1}{2}(310)$ oberhalb von Raumtemperatur. Die angegebenen Temperaturen sind T_{exp} .

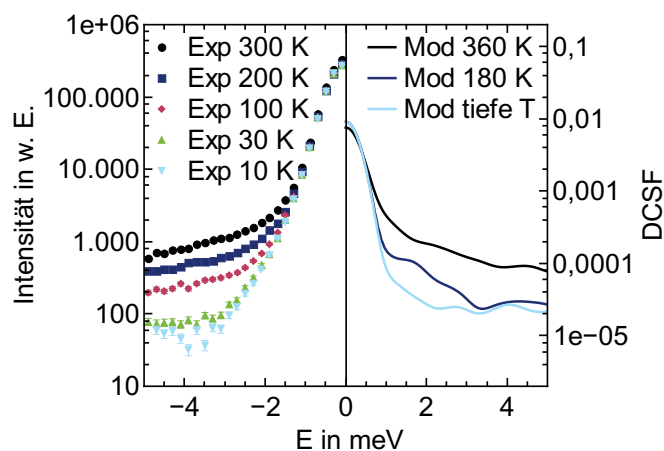


Abbildung 4.13: Vergleich der experimentellen²⁸² (links) und modellierten (rechts) QENS-Spektren bei $\frac{1}{2}(310)$ um und unterhalb von Raumtemperatur. Die rechts angegebenen T_{exp} -Werte wurden mithilfe von Gl. (4.2) extrapoliert.

Die Bezeichnung „tiefe T“ (tiefe Temperatur) wird aufgrund der mit der Extrapolation einhergehenden Unsicherheit anstelle des berechneten Werts von 0 K verwendet. Da für die experimentellen Daten keine Untergrundkorrektur vorgenommen werden konnte und die Auflösungsfunktionen nicht übereinstimmen, ist in diesem Fall kein direkter Vergleich von experimentellen und modellierten Spektren möglich. Dennoch scheint der quasielastische Teil der Spektren qualitativ übereinzustimmen. Dies deutet darauf hin, dass das mathematische Modell mit 90 % 001-geordnetem NBT auch dieselbe Dynamik zeigt wie NBT-3,6BT unterhalb von Raumtemperatur, und bestätigt gleichzeitig die zuvor diskutierte Temperaturverschiebung zwischen T_{exp} und T_{mod} . Die gemessene Veränderung der QENS-Intensität zwischen 300 K und 10 K um ungefähr eine Größenordnung ist mit der Änderung der modellierten Intensität zwischen 360 K und rechnerisch 0 K vergleichbar.

Hinsichtlich der Oktaederverkippung wird das 001-geordnete NBT als Modellsystem für die tetragonalen Plättchen in NBT-3,6BT betrachtet, da sich beide durch bevorzugte c^+ -Verkippungen auszeichnen. Analog ist das 111-geordnete NBT aufgrund der bevorzugten $a^-a^-a^-$ -Verkippungsordnung das Modellsystem für die rhomboedrische Matrix. Folglich scheint das in Abb. 4.11 gezeigte Modell einen Volumenanteil von 90 % tetragonalen Plättchen zu implizieren, der den Ergebnissen aus Abschnitt 4.1.2 widersprechen würde. Dieser scheinbare Widerspruch kann jedoch durch die Annahme aufgelöst werden, dass die rhomboedrische Matrix weniger dynamisch ist und deutlich weniger zur QENS von NBT-3,6BT beiträgt, als es in einem idealen 111-geordneten NBT-Kristall der Fall wäre. Da der reale Kristall eine Mischung mehrerer Phasen auf einer Längenskala von wenigen Nanometern enthält, besitzt keine der einphasigen Domänen dieselbe langreichweitige Periodizität wie die Modellstrukturen. Zudem ist anzunehmen, dass die rhomboedrisch-tetragonalen Grenzflächen deutlich weniger dynamisch sind als die Strukturen im Volumen, woraus sich ein Einklemmeffekt im realen Kristall ergibt. Beide Effekte unterdrücken die Phononendynamik und verstärken damit, relativ betrachtet, die inkohärente Dynamik. Dies gilt insbesondere in den kleineren tetragonalen Domänen und rechtfertigt den höheren tetragonalen Phasenanteil im vereinfachten Modell.

Demnach stammt der größte Beitrag zu den gemessenen NBT-3,6BT-QENS-Spektren von den tetragonalen Plättchen. Da ihre Dynamik leichter thermisch angeregt werden kann, ist ebenfalls anzunehmen, dass äußere Einflüsse wie ein äußeres elektrisches Feld zu einer besonders ausgeprägten Antwort führen. Die Konzentration der lokalen Dynamik ist in Abb. 4.14 schematisch dargestellt. Vermutlich ist nicht nur die rhomboedrische Matrix selbst vergleichsweise statisch, sondern reduziert auch die Dynamik der tetragonalen Plättchen in der Nähe der Grenzflächen. Die Dynamik der tetragonalen Plättchen würde daher mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche zunehmen. Da in Abschnitt 4.1.5 eine

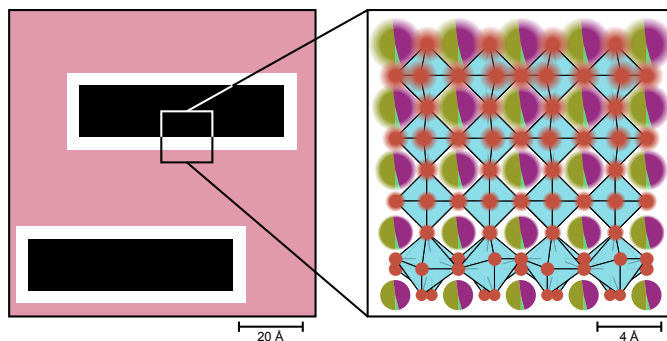


Abbildung 4.14: Verortung der dynamischen Effekte in der Mikrostruktur von NBT-3,6BT. Da die tatsächliche Kationenanordnung unbekannt ist, wird stattdessen eine zufällige Verteilung gezeigt.

vergleichbare Tiefenabhängigkeit der dielektrischen Permittivität abgeleitet wurde, kann eine mögliche Korrelation zwischen der Dynamik der tetragonalen Plättchen und der dielektrischen Permittivität postuliert werden.

4.2.2 Bewegungen der Atome

Nachfolgend wird die strukturelle Entwicklung der *Ab-initio*-MD-Daten im Verlauf der Simulationen im Detail analysiert. Auf den ersten Blick werden Änderungen auf der Zeitskala von 100 fs offenbar. Diese schließen thermische Oszillationen und einzelne Verkipfungssprünge ein. Auf den zweiten Blick zeigen sich Muster in diesen schnellen Änderungen, die typischerweise auf der Zeitskala einiger Pikosekunden wechseln. Phasen der Simulation mit einem derartigen Muster werden nachfolgend als „Abschnitte“ bezeichnet. Der Datensatz mit $T_{\text{sim}} = 700 \text{ K}$ und 001-Ordnung wird als repräsentatives Beispiel für diese Analyse gewählt. Abb. 4.15 zeigt Momentaufnahmen aus der *Ab-initio*-MD-Rechnung bei drei verschiedenen Zeitschritten. Während die erste und dritte Momentaufnahme gegenphasige Oktaederverkippungen um die *b*-Achse zeigen, zeigt die zweite Momentaufnahme gleichphasige Verkippungen. Gleichzeitig erhöht sich der Verkippungswinkel um die *c*-Achse zwischen 40 900 fs und 41 130 fs. Anschließend ändert sich die Verkippung um die *a*-Achse von beinahe verkippungsfrei bei 41 130 fs zu stark gegenphasig bei 41 320 fs. All diese Veränderungen passieren demnach innerhalb weniger hundert Femtosekunden. Viele weitere laufen in ähnlicher Häufigkeit davor und danach ab.

Diese chaotischen Veränderungen der Verkippungsordnung sind jedoch nicht mit den re-

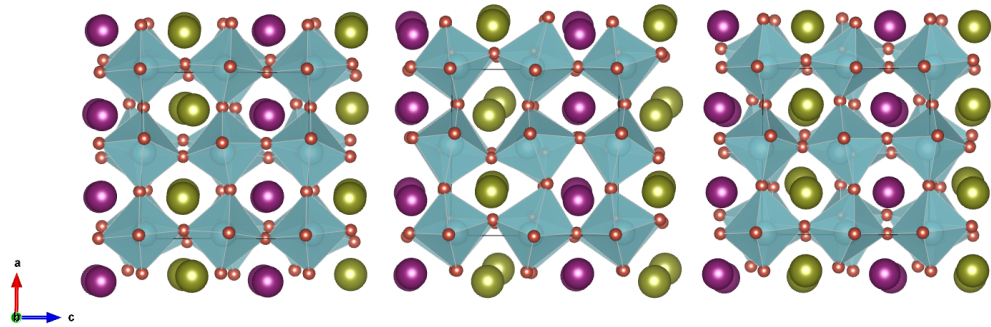


Abbildung 4.15: Momentaufnahmen von 001-geordnetem NBT bei $T_{\text{sim}} = 700$ K (dies entspricht $T_{\text{exp}} = 360$ K), betrachtet entlang der b -Achse. Die Momentaufnahmen wurden bei 40 900 fs (links), 41 130 fs (Mitte) und 41 320 fs (rechts) aufgenommen.

gelmäßigeren thermischen Oszillationen stabiler Durchschnittsstrukturen zu verwechseln, die während anderer Abschnitte der Simulation auftreten. Letztere, die als „quasistabile“ Abschnitte bezeichnet werden, werden manchmal von einzelnen Verkippsungssprüngen getrennt. Was die freie Energielandschaft angeht, zeigen chaotische Abschnitte an, dass die Aktivierungsbarriere zwischen den beobachteten Verkippsungsstrukturen kleiner ist als die thermische Energie. Dies bedeutet, dass das System während der chaotischen Abschnitte zwischen zahlreichen metastabilen Konfigurationen fluktuiert, da die lokale Energielandschaft um die auftretenden Konfigurationen eher flach ist. Sobald das System ein tieferes Energieminimum findet, führt die thermische Energie nur zu Oszillationen dieser neuen, quasistabilen Struktur.

Quantitativ können diese Veränderungen der Struktur durch die RMSD und SCSF beschrieben werden. Die obere Kurve in Abb. 4.16 zeigt die Entwicklung der RMSD von Sauerstoff und Bismut. Verschiedene Abschnitte werden durch schwarze, vertikale Linien getrennt. Am Übergang von einem Abschnitt zum nächsten ordnet sich das Sauerstoff-Untergitter häufig neu an. Der mittlere Abschnitt um 40 000 fs zeichnet sich durch verstärkte Fluktuationen der Sauerstoffordnung aus. Vielfach sind Korrelationen zwischen Neuaneordnungen von Sauerstoff und Bismut zu beobachten. Dies scheint die starke Wechselwirkung zwischen der dielektrischen Polarisation, die hauptsächlich von den Bismut-Kationen getragen wird, und den Sauerstoffoktaederverkippsungen zu bestätigen.

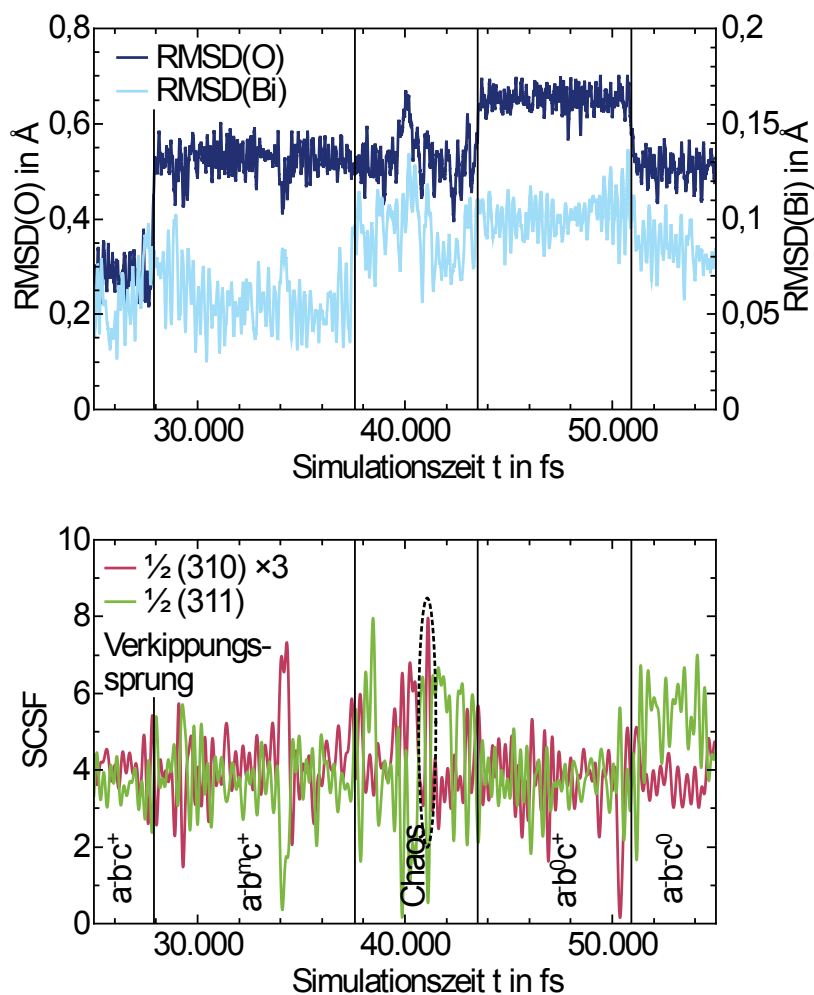


Abbildung 4.16: Entwicklung der Oktaederverkippungsstruktur in der Ab-initio-MD-Simulation mit 001-Kationenordnung bei $T_{sim} = 700$ K. Oben: RMSD der Sauerstoff- und Bismutatome. Unten: SCSF bei $\frac{1}{2}(310)$ (mit dem Faktor drei skaliert) und bei $\frac{1}{2}(311)$.

4.2.3 Zeitabhängigkeit des statisch-kohärenten Strukturfaktors

Die untere Kurve in Abb. 4.16 zeigt die zugehörige Entwicklung der SCSF bei $\frac{1}{2}(310)$ (skaliert mit Faktor drei) und $\frac{1}{2}(311)$. Dabei handelt es sich um Ordnungsparameter für gleichphasige bzw. gegenphasige Verkipnungen. SCSF-Daten wurden für jeden einzelnen Zeitschritt berechnet und anschließend mithilfe eines FFT-Filters (engl. fast Fourier transform, schnelle Fouriertransformation) geglättet, um hochfrequente Oszillationen zu reduzieren. Zusätzlich ist die Verkipnungsstruktur jedes Abschnitts mit stabiler Verkippfungssymmetrie angegeben, die in einer Momentaufnahme pro Abschnitt beobachtet wurde. Es ist gut erkennbar, dass Sprünge in den RMSD häufig instantanen Änderungen der Oktaederverkippfungssymmetrie entsprechen. Abschnitte mit konstanten RMSD weisen konstante Verkippfungssymmetrie auf. Abschnitte mit ausgeprägten RMSD-Fluktuationen sind in dem Sinne chaotisch, dass die Verkippfungssymmetrie sich fast unaufhörlich ändert. Die unterbrochene Ellipse hebt den Zeitabschnitt hervor, während dessen die Momentaufnahmen in Abb. 4.15 aufgenommen wurden. Der Übergang vom ersten zum zweiten Abschnitt, die beide quasistabil sind, entspricht einem einzelnen Verkipprungssprung, der zu einer Verschiebung der Sauerstoffatome führt, aber nicht zu einer wesentlichen Symmetrieänderung. Wie bei den RMSD weist der mittlere Abschnitt viel häufigere Symmetrieänderungen auf. Eine quasistabile Durchschnittsstruktur ist nicht zu beobachten. Aufgrund dieses dynamischen Charakters wird dieser Abschnitt als „chaotisch“ bezeichnet.

Am Ende dieses Abschnitts findet das System eine neue quasistabile Struktur mit derselben Symmetrie, aber einer anderen Anordnung der Atome als in den vorherigen Abschnitten. Dies zeigen die RMSD deutlich. Die letzte Neuordnung der Sauerstoffatome, die in dieser Abbildung zu sehen ist, korreliert mit einer sprunghaften Zunahme der gegenphasigen Verkipnungsordnung. Um 38 000 fs wird das System aus einem quasistabilen Zustand thermisch in einen chaotischen Zustand angeregt. Obwohl es eine Vielzahl unterschiedlicher Strukturen annimmt, relaxiert es erst nach einiger Zeit in einen neuen quasistabilen Zustand. Die Dauer des chaotischen Zustands kann daher als Relaxationszeit betrachtet werden. Sie gibt einen Anhaltspunkt dafür, wie viel Zeit ein System benötigt, um nach einer Änderung der freien Energielandschaft durch einen äußeren Einfluss, wie z. B. eine Änderung des elektrischen Feldes, in eine stabile Konfiguration zu relaxieren.

Eine Ähnliche Darstellung der SCSF ist links in Abb. 4.17 zu sehen, hier allerdings für die Simulation mit 111-Kationenordnung bei $T_{\text{sim}} = 700$ K. Auch in diesem Fall sind mehrere Wechsel zwischen verschiedenen Ordnungen erkennbar. Rechts in Abb. 4.17 ist eine Histogrammdarstellung derselben Daten zu sehen. Diese Darstellung zeigt sehr deutlich, dass die tetragonale Ordnung zu den meisten Zeitpunkten entweder sehr stark

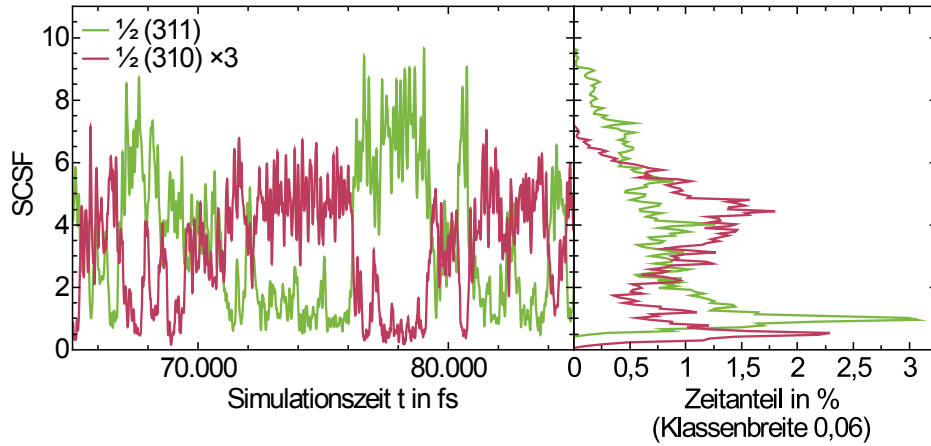


Abbildung 4.17: Zeitabhängigkeit der Oktaederverkippungsstruktur in der Simulation mit 111-Kationenordnung bei $T_{\text{sim}} = 700$ K (dies entspricht $T_{\text{exp}} = 360$ K). Links: SCSF (nicht geglättet). Rechts: Histogrammdarstellung derselben Daten mit Klassenbreite 0,06.

oder sehr schwach ausgeprägt ist, während Zwischenzustände nur kurzzeitig auftreten.

In Simulationen mit $T_{\text{exp}} > 360$ K sind für beide betrachteten Kationenordnungen schnellere Wechsel zwischen unterschiedlichen Abschnitten ebenso zu beobachten wie ein höherer Zeitanteil der chaotischen Abschnitte. Bei $T_{\text{exp}} \approx 720$ K ist die thermische Energie so groß, dass keine quasistabilen Abschnitte mehr auftreten. Das System bleibt stattdessen dauerhaft im chaotischen Zustand. Um die Temperatur- und Kationenordnungsabhängigkeit der SCSF näher zu analysieren, wurden Histogramme der zeitabhängigen SCSF berechnet. Sie sind in Abb. 4.18 zusammengefasst. Der Grad der gegenphasigen Verkippungsordnung wird von den $\frac{1}{2}(311)$ -SCSF auf der linken Seite angegeben, während die $\frac{1}{2}(310)$ -SCSF auf der rechten Seite den Grad der gleichphasigen Verkippungsordnung angeben. Die Histogramme in der oberen Zeile wurden aus Simulationen mit 111-Kationenordnung berechnet, die in der unteren Zeile aus Simulationen mit 001-Kationenordnung.

Das Schalten zwischen verschiedenen quasistabilen Zuständen bei niedriger Temperatur führt zu multimodalen Verteilungen der SCSF von 111-geordnetem NBT. Die Verteilungen werden bei Zunahme der Temperatur breiter und die Unterschiede zwischen 001- und 111-Ordnung verringern sich kontinuierlich. Im Fall der 001-Ordnung ist eine Verschiebung der mittleren $\frac{1}{2}(310)$ -SCSF zu höheren Werten zu beobachten. Sie beruht darauf, dass gleichphasige c^+ -Verkippungen häufiger auftreten. Zustände ohne jede gleichphasige Ver-

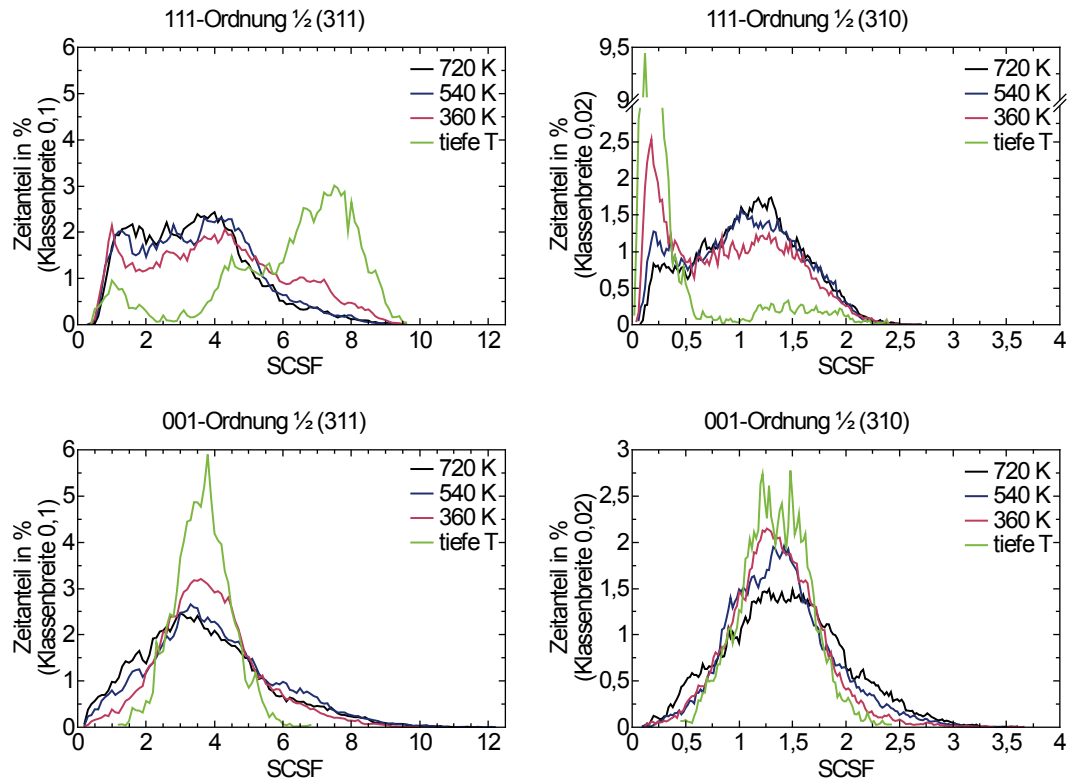


Abbildung 4.18: Zeitabhängigkeit der SCSF in Histogrammform. Links: $\frac{1}{2}$ (311), rechts: $\frac{1}{2}$ (310); oben: 111-Ordnung, unten: 001-Ordnung. Temperaturen sind als T_{exp} angegeben.

kippungskomponente kommen in 001-geordnetem NBT kaum vor, wohingegen die 111-Kationenordnung zu häufigerer Abwesenheit jedweder Verkippungsordnung führt. Die in Abb. 4.18 dargestellten Histogramme bestätigen daher die Unterdrückung der gleichphasigen Verkippungen durch 111-Kationenordnung. Analog dazu wird in 111-geordnetem NBT ein höherer Grad an gegenphasigen Verkippungen beobachtet als in 001-geordnetem NBT.

Mit zunehmender Temperatur verbreitert sich die Verteilung beider SCSF im Fall von 001-geordnetem NBT. Andererseits ist im Fall von 111-geordnetem NBT eine ausgeprägte Verschiebung zu beobachten, bei der sich die gegenphasige Ordnung reduziert, während die gleichphasige Ordnung zunimmt. Darüber hinaus ist die Änderung in der Natur der Dynamik in 111-geordnetem NBT deutlich zu sehen. Unterhalb von Raumtemperatur existieren getrennte, wohldefinierte Zustände, in denen das System während der quasistabilen Abschnitte über längere Zeitspannen bleibt. Übergänge zwischen den quasistabilen Zustände erfolgen so schnell, dass die Gesamtdauer der Übergangszustände erheblich kürzer ist. Bei höheren Temperaturen treten chaotische Abschnitte auf und nehmen zunehmende Anteile der Simulationszeit ein, was zu breiteren SCSF-Verteilungen führt. Die zunehmende Ähnlichkeit der Verteilungen für 001- und 111-geordnetes NBT zeigt deutlich, dass der Einfluss der Kationenordnung abnimmt, wenngleich das Auftreten von c^+ -Verkippungen in 001-geordnetem NBT bei 720 K noch erkennbar ist. Im Grenzfall hoher Temperaturen neigen beide Systeme zur Bildung einer hochdynamischen, isotropen Phase, die als Entsprechung der paraelektrischen, im Mittel kubischen Phase von NBT-3,6BT angesehen werden kann. Diese isotrope Phase ist nicht mit dem häufig diskutierten isotropen Punkt zu verwechseln, der im antiferroelektrischen Bereich, also bei deutlich niedrigeren Temperaturen auftritt.¹⁷⁵

4.2.4 Quasistatische und chaotische Abschnitte

Die verschiedenen Komponenten der DCSF werden in Abb. 4.19 und Abb. 4.20 gezeigt. Die schärfste Trennung zwischen quasistatischen und chaotischen Abschnitten analog zu Abb. 4.16 konnte für 001-geordnetes NBT im Fall $T_{\text{sim}} = 700$ K (entspricht $T_{\text{exp}} = 360$ K) erreicht werden. Die zugehörigen berechneten Spektren sind in Abb. 4.19 dargestellt. Für 111-geordnetes NBT war die schärfste Trennung bei $T_{\text{sim}} = 600$ K (entspricht $T_{\text{exp}} = 180$ K) möglich. Abb. 4.20 zeigt die aus diesem Datensatz berechneten Spektren. Es ist deutlich zu sehen, dass auf der relevanten Zeitskala von ca. 1 ps bis 4 ps nur die chaotischen Abschnitte wesentlich zur quasielastischen Streuung beitragen. Die Streuung aus den quasistatischen Abschnitten ist bei 001-Ordnung rein elastisch, bei 111-Ordnung insgesamt vernachlässigbar. Die gesamten DCSF entsprechen dem zeitlich

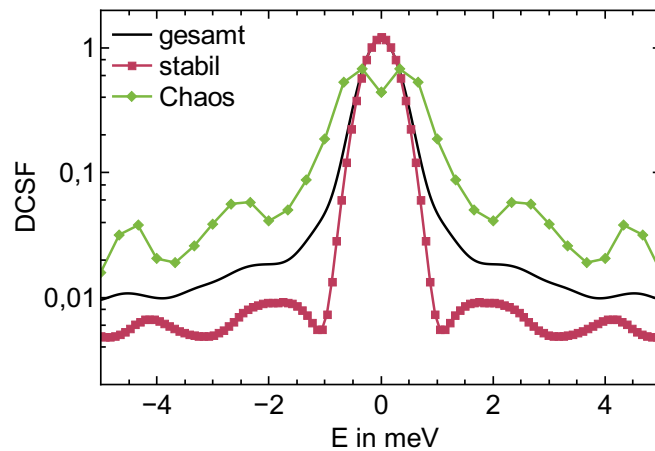


Abbildung 4.19: DCSF bei $T_{\text{sim}} = 700 \text{ K}$ ($T_{\text{exp}} = 360 \text{ K}$) mit 001-Kationenordnung bei $\frac{1}{2}(310)$. Darstellung: gesamter DCSF: schwarze Linie, Beitrag der quasistabilen Abschnitte: Linie mit roten Quadraten, Beitrag der chaotischen Abschnitte: Linie mit grünen Rauten.

gewichteten Mittel der jeweiligen chaotischen und quasistatischen Beiträge und wurden bei der Modellierung der gemessenen QENS verwendet (vgl. Abb. 4.11). Die Tatsache, dass die quasistatischen Abschnitte nicht zum QENS-Signal beitragen, lässt darauf schließen, dass auf der mittels QENS untersuchten Zeitskala nur während der chaotischen Abschnitte Relaxationen stattfinden. Da solche Relaxationen als Ursprung des frequenzabhängigen Verhaltens von NBT-3,6BT im Bereich von 100 GHz anzusehen sind, liefern diese chaotischen Relaxationen die natürlichste Erklärung der Relaxoreigenschaften.

4.2.5 Ableitung eines Schaltmechanismus

Im Folgenden werden die anhand der Modellstrukturen gewonnenen Erkenntnisse auf das reale NBT-3,6BT übertragen. Zunächst wird das Anlegen eines elektrischen Feldes von mehreren Kilovolt pro Millimeter an das System betrachtet. Das Feld verändert die lokale Energielandschaft insbesondere in den tetragonalen Plättchen und destabilisiert damit die zuvor quasistabile Struktur. Dies kann einen chaotischen Abschnitt induzieren, der erst dann endet, wenn ein neuer quasistabiler Zustand gefunden ist. Da die neue quasistabile Struktur durch das angelegte elektrische Feld induziert wird, trägt sie wahrscheinlich eine von Null verschiedene, am Feld ausgerichtete Polarisation. Dieser Mechanismus ist in

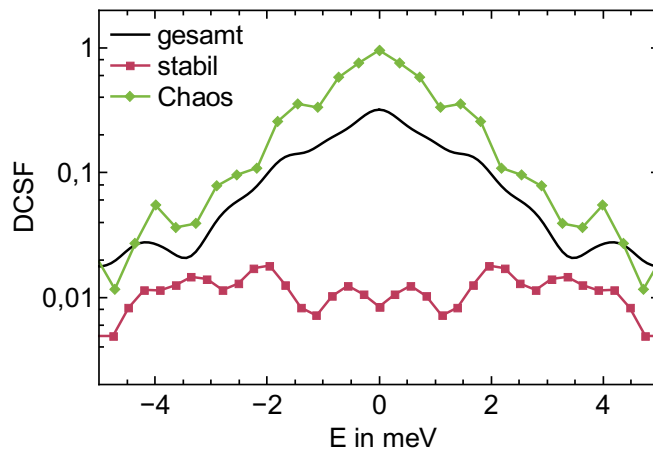


Abbildung 4.20: DCSF bei $T_{\text{sim}} = 600 \text{ K}$ ($T_{\text{exp}} = 180 \text{ K}$) mit 111-Kationenordnung bei $\frac{1}{2}(310)$.

Abb. 4.21 skizziert. Bei hohen Temperaturen sind jedoch keine quasistabilen Abschnitte zu beobachten. Selbst wenn das System also auf das angelegte Feld reagiert und während des chaotischen Abschnitts eine durchschnittliche Polarisierung trägt, bleibt es dynamisch, sodass die Polarisierung bei Wegnahme des Feldes sofort verschwindet. Dies ist charakteristisch für eine paraelektrische Antwort.

Demzufolge könnte die dynamische Antwort von NBT-3,6BT auf ein angelegtes elektrisches Feld auf mikroskopischer Skala so aussehen wie in Abb. 4.21 dargestellt. Links ist die Reaktion eines Ensembles von tetragonalen Plättchen auf das Anlegen eines elektrischen Feldes schematisch gezeigt. Rechts ist die jeweilige Konfiguration eines Beispielpättchens innerhalb der (dynamischen) freien Energielandschaft gezeigt. Das Beispielpättchen ist links mit einem Stern markiert. Bei $t = 0$ wird ein elektrisches Feld angelegt. Dies verändert die freie Energielandschaft der tetragonalen Plättchen, sodass sie in einen chaotischen Abschnitt eintreten. Dieser kann als angeregter Zustand betrachtet werden. Nach und nach nehmen die Plättchen eine neue Konfiguration an, die durch das angelegte Feld quasistabil geworden ist. Schließlich trägt die gesamte Probe eine Polarisierung, die am angelegten elektrischen Feld ausgerichtet ist.

Die Zeit variiert, die ein gegebenes tetragonales Plättchen benötigt, um einen neuen quasistabilen Zustand zu finden. Dies ist zum Teil auf die lokale Kationenkonfiguration und die Größe der Plättchen zurückzuführen. Im Ergebnis baut sich die makroskopische

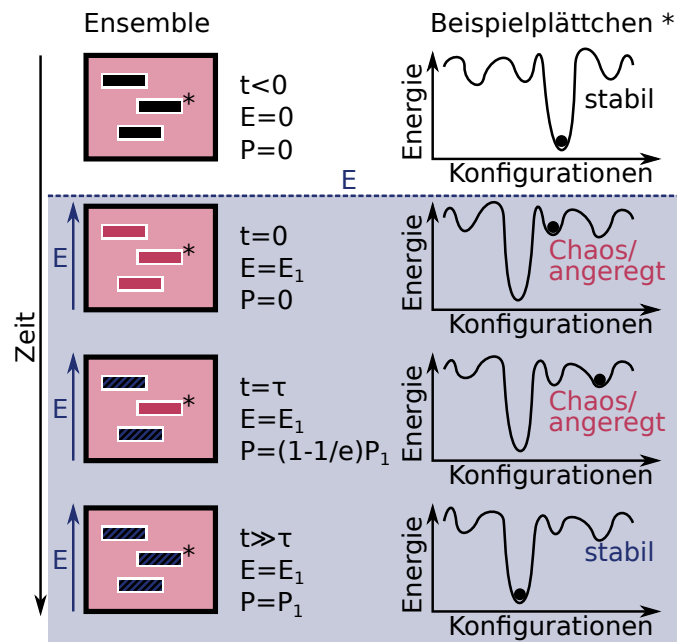


Abbildung 4.21: Vorgeschlagenes schnelles Schaltverhalten eines Ensembles von tetragonalen Plättchen (links) und eines mit einem Stern markierten Beispielplättchens (rechts) infolge des Anlegens eines elektrischen Feldes bei $t = 0$. Darstellung: Plättchen in stabiler Konfiguration: schwarz, Plättchen im angeregten Zustand: rot, Plättchen in durch das Feld stabilisiertem Zustand: schwarz-blau gestreift.

Antwort der Probe kontinuierlich auf, bis die Sättigung erreicht ist. Die Zeitabhängigkeit dieses Sättigungsverhaltens spiegelt die Verteilung der charakteristischen Zeiten aller Plättchen wider. Das Ensemblemittel der Zeit, die ein Plättchen benötigt, um über einen chaotischen Abschnitt eine stabile Konfiguration zu erreichen, bestimmt also die Relaxationszeit der makroskopischen Polarisation. Das einfachste Modell zur Beschreibung solchen Sättigungsverhaltens ist die einem Exponentialgesetz folgende Relaxation: $P \propto 1 - e^{-t/\tau}$. Ebenso wie die charakteristischen Zeiten der einzelnen Plättchen hängt τ von vielen Faktoren ab, z. B. von der Temperatur, der Bariumkonzentration und der chemischen Homogenität.

Infolge des vorgeschlagenen Schaltmechanismus wäre genau dann eine hohe Permittivität zu beobachten, wenn die Plättchen erst in einen chaotischen Zustand angeregt werden können und anschließend in einen quasistabilen Zustand relaxieren. Dies ist am sichersten im Temperaturbereich $700 \text{ K} < T_{\text{sim}} < 800 \text{ K}$ (entspricht $360 \text{ K} < T_{\text{exp}} < 540 \text{ K}$) möglich, in dem sowohl chaotische als auch quasistabile Abschnitte in den *Ab-initio*-MD-Simulationen von 001-geordnetem NBT aufgetreten sind. Unterhalb von $T_{\text{sim}} = 700 \text{ K}$ tritt kein thermisch induziertes Chaos auf, sodass ein polarisierter Zustand nicht zerfällt. Dies entspricht dem ferroelektrischen Verhalten. Andererseits zerfallen polarisierte Zustände oberhalb von $T_{\text{sim}} = 800 \text{ K}$, sobald das angelegte Feld entfernt wird, was paraelektrischem Verhalten entspricht.

5 Diskussion und Ausblick

In diesem Kapitel werden die verwendeten Methoden und die vorstehend präsentierten Ergebnisse kritisch hinterfragt und mögliche Fehlerquellen analysiert. Dies ermöglicht insbesondere, die Belastbarkeit der Ergebnisse einzuschätzen. Gleichzeitig können daraus offene Fragen abgeleitet werden, die die Grundlage weiterer Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet sein könnten.

5.1 Diskussion der Ergebnisse zur Mikrostruktur

Zunächst werden die mittels diffuser Neutronenstreuung gewonnenen Daten diskutiert. Bei den Messungen entlang $(h \frac{3}{2} \frac{1}{2})$ fallen die fehlenden Punkte um $h = 1$ und $h = 1, 5$ auf. Hier kam es zu einer Überlagerung mit den Bragg-Reflexen des Kupferbehälters, die durch die Wahl eines anderen Materials vermieden werden könnte. Dennoch konnten die Daten mit einem einfachen Modell verfeinert und ausgewertet werden. Zudem sind sie qualitativ mit den von Troliard und Dorcet²⁰⁹ und Daniels et al.¹⁴⁴ veröffentlichten Daten vergleichbar. Die Reflexe vom R-Typ konnten bei $T \leq 480$ K aufgrund ihres Profils nicht mit einer einzigen Komponente beschrieben werden. Die zusätzliche, breitere Komponente wäre mit sehr kurzreichweitigen Korrelationen assoziiert. Diese sind vermutlich, wie von Ge et al.²¹³ für NBT vorgeschlagen, auf das überdämpfte R_{25} -Phonon zurückzuführen. Analog dazu beschreiben Matsuura et al.²⁰⁵ eine dynamische rhomboedrische Phase in NBT unterhalb der Depolarisationstemperatur. Somit würde es sich nicht um ein Artefakt der Messung, sondern um ein reales Signal der Probe handeln, das die Belastbarkeit der vorliegenden Analyse bestätigt. In ähnlicher Weise wäre es denkbar, dass die Intensität bei $\mathbf{Q} = \frac{1}{2}(310)$, insbesondere bei hohen Temperaturen, auf eine dynamische Ordnung zurückzuführen ist. Dies würde auch die auffällig kleine Korrelationslänge der tetragonalen Phase in diesem Temperaturbereich erklären.

Bei der weiteren Analyse dieser Daten konnte die h -unabhängige, diffuse Streuung entlang $(h \frac{3}{2} \frac{1}{2})$ vom schwach \mathbf{Q} -abhängigen Untergrund ebenso klar unterschieden werden

wie von den verbreiteten Überstruktureflexen. Somit war auch eine Quantifizierung ihrer Intensität möglich, selbst wenn diese bei $T \leq 390$ K mit großen Unsicherheiten behaftet ist. Über den mikroskopischen Ursprung dieser diffusen Streifen kann indes keine klare Aussage getroffen werden. Die Simulationen von Neagu und Tai^{214,283} bestätigen zwar, dass ein Modell der Mikrostruktur mit tetragonalen Plättchen in einer rhomboedrischen Matrix zu vergleichbaren diffusen Streifen führt. Hieraus lässt sich die konkrete mikroskopische Ursache jedoch nicht ableiten. Unstrittig ist, dass es sich um zweidimensionale Defekte in der Verkipplungsstruktur der Sauerstoffoktaeder handelt.^{144,147,160,203} Die von Dorcet et al.¹⁶⁰ vermuteten orthorhombischen Stapelfehler in rhomboedrischen Domänen scheiden jedoch aufgrund nicht nachweisbarer Überstruktureflexe vom O-Typ aus (vgl. Abschnitt 4.1.1). Dasselbe Modell wird in [144, 147, 203] verwendet, wobei der Stapelfehler irrtümlich als tetragonal beschrieben wird.

Bei der Suche nach einer alternativen Erklärung für die diffusen Streifen fällt zunächst auf, dass deren Intensität bei höheren Temperaturen mit der Intensität der Überstruktureflexe vom T-Typ zu korrelieren scheint. Die diffusen Streifen könnten daher auf Stapelfehler innerhalb der tetragonalen Plättchen¹⁹³ zurückzuführen sein. Im Gegensatz zu orthorhombischen Stapelfehlern in rhomboedrischen Domänen mit einer Dicke von zwei pseudokubischen Einheitszellen sind Stapelfehler in tetragonalen Domänen auch ohne Ausdehnung senkrecht zur Stapelfehlerebene denkbar. Zum Vergleich: Für die tetragonalen Plättchen ergibt sich bei Raumtemperatur eine Korrelationslänge von ungefähr zwei Einheitszellen aus dem Profil der Überstruktureflexe vom T-Typ. Bei dieser Ausdehnung treten also bereits definierte Reflexe auf, sodass die diffusen Streifen sehr wahrscheinlich zweidimensionalen Defekten ohne Ausdehnung in der dritten Richtung zuzuordnen sind. Allerdings würden solche Defekte bei häufigem Auftreten die mittlere Korrelationslänge der tetragonalen Phase verringern, sodass die in Abschnitt 4.1.3 diskutierte Proportionalität zwischen Phasenanteil und Korrelationslänge der tetragonalen Phase anders erklärt werden müsste – ein alternativer Erklärungsansatz drängt sich hierfür jedoch nicht auf.

Was den Ursprung der diffusen Streuung betrifft, könnte sich eine Erklärung aber auch aus dem Auftreten der kubischen Phase ergeben. Qualitativ nimmt die Intensität der diffusen Streuung ab, wenn der kubische Phasenanteil zunimmt. Somit könnte die diffuse Streuung von den verzerrten Grenzflächen zwischen den rhomboedrischen und den tetragonalen Domänen stammen, an deren Stelle bei höheren Temperaturen vermehrt eine kubische Grenzschicht tritt (vgl. Abschnitt 4.1.4). Weitere Hinweise könnte eine quantitative Untersuchung der Feldabhängigkeit der diffusen Streuung bringen, bei der im Unterschied zur Arbeit von Daniels et al.¹⁴⁴ zwischen Überstruktureflexen und diffusen

Streifen unterschieden wird. Auf dieser Basis wäre auch eine Überprüfung weiterer, in dieser Arbeit entwickelter Hypothesen möglich.

Die viel diskutierte Frage nach dem Auftreten einer monoklinen Phase in NBT-BT (vgl. Abschnitt 2.2.2) konnte auf Basis der Messungen entlang $(\frac{1}{2}kk)$ nicht abschließend geklärt werden, da es für den beobachteten Reflex bei $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ mehrere Erklärungsansätze gibt. Für die darauffolgenden Analysen ist diese Frage jedoch nicht essentiell und kann unbeantwortet bleiben.

Die Bestimmung der Phasenanteile in Abschnitt 4.1.2 ist sicherlich nur als grobe Schätzung zu betrachten. Dies zeigt nicht zuletzt die Vielzahl getroffener Annahmen. Die resultierenden Unsicherheiten konnten nur zum Teil quantifiziert und in Abb. 4.6 dargestellt werden. Für eine genauere Bestimmung der Phasenanteile stehen spezialisierte kristallographische Methoden zur Verfügung. Hier ist insbesondere die Verfeinerung eines mehrphasigen Strukturmodells anhand von möglichst umfangreichen Beugungsdatensätzen zu nennen, bei der die Kontrolle der zahlreichen Freiheitsgrade jedoch eine enorme Herausforderung darstellt. In jedem Fall ist eine solche Analyse mit einem wesentlich höheren Aufwand verbunden. Demgegenüber bleibt festzuhalten, dass die vorliegend ermittelten Werte physikalisch plausibel und in sich konsistent sind. Zudem wurde eine vergleichbare Koexistenz von Phasen bzw. Verkipfungssystemen bereits mehrfach beschrieben, sowohl für NBT^{212,280} als auch für NBT-BT.^{147,155,198,214,241} Insbesondere beschreiben Neagu und Tai²¹⁴ eine sehr ähnliche Temperaturabhängigkeit der Phasenanteile in NBT-*x*BT mit $x = 5\%$.

Der tetragonale Phasenanteil ist von besonderer Bedeutung. Er wird anhand der Intensität der Überstrukturreflexe quantifiziert, die auf das $a^0a^0c^+$ -Verkipfungssystem zurückzuführen sind. Auch Neagu und Tai²¹⁴ wählen diesen Ansatz bei der Auswertung der diffusen Elektronenstreuung an NBT-*x*BT mit $x = 5\%$. Sie beobachten jedoch bis ca. 423 K eine nahezu konstante Intensität, bevor diese monoton abnimmt. Der qualitative Unterschied etwas oberhalb von Raumtemperatur ist vermutlich mit der unterschiedlichen Zusammensetzung der Probe zu erklären, die sich aufgrund des höheren Bariumgehalts näher am tetragonalen Phasenfeld befindet. Weiterhin hängt der tetragonale Phasenanteil eng mit der „Insel“-Komponente der aufgespaltenen Reflexe zusammen, die Gorfman et al.¹⁵⁶ bei NBT beobachtet haben. Sie fanden dabei unterhalb von ca. 570 K ebenfalls nur eine monotone Abnahme der Intensität um etwa 40 %. Lediglich im mittleren Temperaturbereich ist die Abnahme mit der vorliegend beobachteten Temperaturabhängigkeit der Intensität der Überstrukturreflexe vom T-Typ vergleichbar. Die Abweichung bei höheren Temperaturen ist zu erwarten, da Gorfman et al.¹⁵⁶ nunmehr die Gesamtintensität des

Fundamentalreflexes betrachten. Zu dieser trägt, anders als im Fall der Überstruktureffekte, die gesamte Probe bei. Bei niedrigen Temperaturen ist der Grund für die Abweichung weniger offensichtlich. Allerdings ist die Temperaturabhängigkeit der „Insel“-Intensität, ebenso wie im mittleren Temperaturbereich, mit der Temperaturabhängigkeit der diffusen Streifen in der $l = \frac{1}{2}$ -Ebene vergleichbar. Somit wäre es denkbar, dass die von Gorfman et al.¹⁵⁶ beobachtete Komponente entgegen ihrer Annahme nicht mit der tetragonalen Phase an sich zusammenhängt, sondern mit deren Grenzflächen. Auch diese Interpretation könnte die klare Trennung von „Matrix“- und „Insel“-Komponente erklären.

Im Hinblick auf den Phasenanteil der tetragonalen Phase ist zudem die Arbeit von Vögler et al.²²² zu beachten, die nicht zuletzt den Phasenanteil der PNR in NBT-*x*BT mit $x = 3\%$ oberhalb von 453 K anhand makroskopischer Messungen bestimmt haben. Bei dieser Temperatur liegt der berechnete Phasenanteil etwas über 50 % und nimmt mit zunehmender Temperatur in erster Näherung exponentiell ab. Im Bereich von 800 K liegt er nur noch bei etwa 5 %. Unter der Annahme, dass die tetragonalen Plättchen mit den PNR identifiziert werden können, stehen diese Zahlen im Widerspruch zu den Ergebnissen dieser Arbeit. Während der Phasenanteil um 453 K noch ungefähr übereinstimmt (hier: etwa 67 %), ist der Abfall zu höheren Temperaturen zunächst sehr gering und verstärkt sich langsam. Bei 780 K liegt der hier ermittelte Phasenanteil noch immer bei 30 %. Die Unterschiede können zum einen darauf zurückzuführen sein, dass der Rückschluss von makroskopischen Eigenschaften auf die Mikrostruktur mit starken Vereinfachungen einhergeht. Zum anderen wirft dieser Widerspruch die Frage auf, ob die Identifikation der tetragonalen Phase mit den PNR uneingeschränkt gerechtfertigt ist. Da die von Vögler et al.²²² ermittelten Werte durchweg unter den kristallographisch bestimmten Werten liegen, besteht grundsätzlich auch die Möglichkeit, dass nicht alle Bereiche mit tetragonaler Symmetrie zur Permittivität beitragen. Die Differenz würde dann dem „passiven“ Anteil der tetragonalen Phase entsprechen. Diese Interpretation führt zunächst nicht zu einem offensichtlichen Widerspruch mit anderen Ergebnissen dieser Arbeit.

Für die Berechnung der Korrelationslängen ist zunächst die Anpassung der Reflexprofile von Bedeutung. Die Annahme, dass es sich um instrumentell verbreiterte Lorentz-Profile handelt, die sich durch Voigt-Profile darstellen lassen, ist physikalisch begründet und begrenzt die Zahl der freien Parameter auf ein Mindestmaß. Die instrumentelle Auflösung liegt unter 0,015 r. l. u. (Halbwertsbreite) und wirkt sich nicht als begrenzender Faktor aus, da die Lorentz-Verbreiterung auch an der Basis der Überstruktureffekte vom R-Typ im unteren Temperaturbereich noch klar zu erkennen ist. Die größte vorliegend berechnete Korrelationslänge liegt bei 170 Å. Dies entspricht der experimentell beobachteten Größenordnung der Zwillingsdomänen in NBT¹⁷⁷, der „komplexen Domänen“ in NBT-*x*BT mit

$x = 6\%$ ¹⁴⁵ und der Domänen in $0,85\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{--}0,1\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{--}0,05\text{BaTiO}_3$.²⁸³ Es handelt sich dabei jeweils um die kleinsten Einheiten, die direkt abgebildet werden konnten. Da größere Einheiten zu einer geringeren Reflexverbreiterung führen, sind diese bei gleichzeitigem Auftreten kleinerer Einheiten mit Beugungsmethoden nur noch schwer nachzuweisen. Grundsätzlich ist jedoch davon auszugehen, dass auch größere Korrelationslängen mit der hier angewandten Methode quantifiziert werden können.

Die wohl überraschendste Feststellung in Bezug auf die Korrelationslängen ist, dass die Korrelationslänge der tetragonalen Domänen selbst im tetragonalen Phasenfeld von NBT-3,6BT 15 Å nicht übersteigt. Bei vergleichbaren Untersuchungen an NBT wurden qualitativ punktförmige Überstrukturreflexe¹⁶⁰ und quantitativ nicht über die instrumentelle Auflösung hinaus verbreiterte Reflexe²¹³ beobachtet. Zu NBT-BT wurden zum einen von Daniels et al.¹⁴⁷ qualitativ vergleichbare Daten im tetragonalen Phasenfeld veröffentlicht. Diese wurden bei 548 K gemessen und zeigen eine deutliche Verbreiterung der Überstrukturreflexe vom T-Typ entlang der diffusen Streifen. Auch Neagu und Tai²¹⁴ kommen zu ähnlichen Ergebnissen. Andererseits fanden Luo et al.²⁴¹ bei ihrer Untersuchung von NBT- x BT mit $4\% \leq x \leq 7,5\%$ überhaupt keine Temperaturabhängigkeit der Größe von tetragonalen oder rhomboedrischen PNR. Somit bleibt offen, ob es im Hinblick auf die Mikrostruktur der makroskopisch tetragonalen Phase einen wesentlichen Unterschied zwischen NBT und NBT-BT gibt, der auch in Bezug zu den unterschiedlichen dielektrischen Eigenschaften stehen könnte.

Ein weiterer wesentlicher Aspekt bei der Temperaturabhängigkeit der Mikrostruktur ist die Veränderung der Domänengröße. Nach Beobachtungen von Ma und Tan¹⁴⁶ verschwinden die auf einer Größenskala von einigen zehn Nanometern beobachteten rhomboedrischen Domänen in NBT- x BT mit $x = 6\%$ beim Heizen zwischen 403 K und 443 K. In diesem Temperaturbereich war vorliegend einerseits eine deutliche Abnahme des Phasenanteils zu beobachten, ähnlich wie in [214] beschrieben. Dazu kommt eine deutliche Abnahme der Korrelationslänge (vgl. Abb. 4.7). Daher überrascht es nicht, dass die Abbildung der schmalen Domänen bei höheren Temperaturen mittels TEM nicht mehr möglich war. Auf der Skala mehrerer Mikrometer konnten Zhao et al.¹⁹⁵ hingegen mittels Rasterkraftmikroskopie zeigen, dass die ferroelektrischen Domänen auch über den genannten Temperaturbereich erhalten bleiben, selbst wenn der Kontrast abnimmt. Diese Beobachtung steht nicht im Widerspruch zu den vorliegend bestimmten Korrelationslängen, da diese ausschließlich die kristallographische Struktur widerspiegeln. TEM-Untersuchungen an undotiertem NBT wiederum zeigten beim Heizen verschwindende Domänen, in diesem Fall jedoch erst oberhalb von 473 K.^{160,196} Aufgrund der starken Verschiebung der Temperaturskala durch die Bariumdotierung (vgl. Abschnitt 2.2.3) ist

davon auszugehen, dass auch hier die deutliche Abnahme der Korrelationslänge die Abbildung der Domänen bei höheren Temperaturen unmöglich gemacht hat.

Die Interpretation der in Abb. 4.8 dargestellten Korrelation zwischen Phasenanteil und Korrelationslänge der tetragonalen Phase beruht nicht zuletzt auf der Annahme eines chemischen Halteeffekts. Damit ist gemeint, dass verschiedene Bereiche im Kristall unterschiedliche chemische (Kationen-)Ordnungen aufweisen, die wiederum die Ausbildung unterschiedlicher Oktaederverkippungssysteme begünstigen. Dies führt einerseits dazu, dass Phasenübergänge bei Änderungen der Temperatur oder des elektrischen Feldes lokal bei unterschiedlichen kritischen Werten stattfinden (sogenannte diffuse Phasenübergänge). Andererseits können sich Domänen mit gegebenem Verkippungssystem nicht frei durch den Kristall bewegen, da sie sich bereits am energetisch günstigsten Ort befinden. Selbst die Bewegung von Domänengrenzen im Sinne einer Größenänderung einer ortsfesten Domäne wird durch die erforderliche Energie begrenzt. Solche Effekte sind gleichermaßen von bleibasierten^{95,111,112,173} und bleifreien^{132,137,175,184} Relaxor-Ferroelektrika bekannt und können somit auch im Fall von NBT-3,6BT angenommen werden.

Schließlich werden aus den temperaturabhängigen Phasenanteilen und Korrelationslängen Modelle für die Mikrostruktur von NBT-3,6BT abgeleitet. Ein ähnliches Vorgehen wählten Neagu und Tai²¹⁴. Auch die Ergebnisse gleichen sich in vielerlei Hinsicht: Um 380 K wird ein mikroskopischer Phasenübergang von einer mehrheitlich rhomboedrischen zu einer mehrheitlich tetragonalen Phase beobachtet, also deutlich unterhalb des makroskopischen Phasenübergangs. Darunter liegen tetragonale Nanodomänen mit einer Korrelationslänge von ca. 8 Å in einer rhomboedrischen Matrix vor. Der Volumenanteil der tetragonalen Domänen wird mit ca. 30 % angegeben. Zwischen 380 K und ca. 520 K liegt der tetragonale Volumenanteil mit ca. 70 % deutlich höher, während der rhomboedrische Volumenanteil auf ca. 20 % zurückgeht und zusätzlich eine verkippungsfreie Phase auftritt. Die Korrelationslänge der tetragonalen Phase bleibt im Wesentlichen unverändert. Bei weiter steigenden Temperaturen verschwindet zunächst die rhomboedrische Phase, sodass die tetragonalen Domänen in einer kubischen Matrix vorliegen. Auch der Volumenanteil der tetragonalen Phase nimmt in diesem Temperaturbereich kontinuierlich ab und ist um 770 K nur noch sehr gering. Somit werden die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen mit einer anderen Streumethode und bei einer anderen Zusammensetzung eindrucklich bestätigt.

Die in Abb. 4.10 gezeigte Korrelation zwischen der quadratischen Korrelationslänge der tetragonalen Phase und der Permittivität wird als Hinweis darauf interpretiert, dass die dielektrischen Eigenschaften von NBT-3,6BT von den tetragonalen Plättchen geprägt werden.

Diese Interpretation ist konsistent mit der Beobachtung, dass der tetragonale Phasenanteil beim Polen zunimmt und eine größere feldinduzierte Verzerrung aufweist.^{135,138,284,285} Eine ähnliche, qualitative Korrelation zwischen dem zusammensetzungsabhängigen Volumenanteil der tetragonalen Phase und den piezoelektrischen Eigenschaften von NBT-BT wurde zuvor von Yao et al.¹⁹⁸ vorgeschlagen. Da der Volumenanteil der tetragonalen Phase, wie in Abschnitt 4.1.5 beschrieben, proportional zu ihrer Korrelationslänge ist, sind die Ergebnisse von Yao et al.¹⁹⁸ ebenfalls konsistent mit der in Abb. 4.10 dargestellten Korrelation. Im Widerspruch hierzu steht lediglich die Interpretation von Luo et al.²⁴¹, die keinen Zusammenhang zwischen den tetragonalen PNR und den ferroelektrischen Eigenschaften von NBT-BT finden – im Fall von rhomboedrischen PNR hingegen schon.

5.2 Diskussion der Ergebnisse zur lokalen Dynamik

Im Hinblick auf die Untersuchungen der Dynamik ist zunächst auf die räumlichen und zeitlichen Beschränkungen der verwendeten Methoden hinzuweisen. Die QENS-Messungen berücksichtigen die Streuung des gesamten Kristalls und spiegeln somit dessen Dynamik auf allen Längenskalen wider. Für die Zeitskala gilt dies jedoch nicht – insbesondere die experimentelle Energieauflösung um 1 meV entspricht einer Frequenz von etwa 240 GHz und führt dazu, dass wesentlich langsamere Prozesse nicht mehr nachweisbar sind. Ähnlich verhält es sich bei den *Ab-initio*-MD-Simulationen: Hier hängt die benötigte Rechenzeit nicht zuletzt von der Länge der simulierten Zeitspanne ab. Aus praktischen Gründen ergab sich eine Begrenzung auf Prozesse, die in weniger als 100 ps ablaufen. Dies entspricht einer Mindestfrequenz von 10 GHz. Die in Abb. 2.1 gezeigte Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften von NBT-3,6BT ist jedoch bei wesentlich niedrigeren Frequenzen zu beobachten. Darüber hinaus spielen sich diese Relaxationen wahrscheinlich auf Längenskalen ab, die bei heutiger Rechenleistung für *Ab-initio*-MD-Simulationen nicht zugänglich sind. Für diese Arbeit wurden 40 Atome simuliert, während sich die Domänengröße in NBT-BT im Bereich einiger zehn bis einiger hundert Nanometer bewegt (vgl. Abschnitt 2.2.6).

Was die gemeinsame Auswertung von QENS und *Ab-initio*-MD betrifft, sind im Bereich der Relaxor-Ferroelektrika keine vergleichbaren Studien ersichtlich.¹⁰⁹ QENS-Daten werden häufig empirisch beschrieben, um charakteristische Längen- oder Zeitskalen zu untersuchen.^{96,97,101–106,225} Bei der Analyse der inelastischen Neutronenstreuung finden sich insbesondere analytische Modelle zur Beschreibung einzelner Parameter,^{97,227,286–288} teilweise aber auch zur Modellierung der gemessenen Daten.²²⁸ Umgekehrt werden die Er-

gebnisse von MD-Simulationen eher mit Daten aus der diffusen Streuung verglichen.^{289–291} Die vorliegende Arbeit verfolgt hingegen einen integrierten Ansatz, der die Modellierung der QENS-Spektren trotz der komplexen Dynamik von NBT-BT ermöglicht.

Eine wesentliche Grundlage für die Interpretation der QENS-Daten mithilfe der MD-Simulationen ist die Verschiebung der Temperaturskala gemäß Gl. (4.2). Diese Relation ist empirisch und beruht auf dem nur teilweise quantitativen Vergleich von gemessenen und modellierten QENS-Spektren, ist also mit einer großen Unsicherheit behaftet. Dennoch ist sie nicht willkürlich und lässt sich physikalisch begründen. Der Hauptgrund für die Verschiebung der Temperaturskala ist der Einfluss der Bariumdotierung auf die Übergangstemperaturen von NBT. Die Unsicherheit der MD-Temperaturen und Effekte der begrenzten Zellgröße können auch eine Rolle spielen. Weitere mögliche Gründe für Diskrepanzen zwischen experimentellen und *Ab-initio*-Ergebnissen werden in [281] diskutiert. Wie Abb. 4.13 zeigt, ist Gl. (4.2), die für Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur abgeleitet wurde, auch unterhalb dieses Temperaturbereichs anwendbar. Dadurch wird der gewählte Ansatz nochmals bestätigt. Die in Abb. 4.13 sichtbaren Oszillationen der berechneten DCSF sind hauptsächlich durch die endliche Simulationszeit und Größe der Simulationszelle bedingt.

Im Gegensatz zum quasielastischen Anteil der Spektren wird der elastische Anteil nicht zufriedenstellend reproduziert (vgl. Abb. 4.12). Dies liegt an der hochkomplexen Mikrostruktur von realem NBT-BT, die im vereinfachten Modell nicht berücksichtigt werden kann. Beispielsweise können kristallographische Defekte zu diffuser Streuung führen, die auch als Teil des elastischen Signals in den QENS-Spektren sichtbar wird. Im Fall von NBT-3,6BT geht der Unterschied zwischen experimentellen und modellierten Spektren wahrscheinlich größtenteils auf die diffusen Streifen zurück, die durch $\mathbf{Q} = \frac{1}{2}(310)$ und $\mathbf{Q} = \frac{1}{2}(311)$ verlaufen (vgl. Abb. 2.7). Insofern war diese Einschränkung zu erwarten, weist aber darauf hin, dass möglicherweise nicht alle dynamischen Prozesse in NBT-3,6BT simuliert werden konnten.

Für die weitere Analyse werden das 001-geordnete NBT mit den tetragonalen Plättchen und das 111-geordnete NBT mit der rhomboedrischen Matrix in NBT-3,6BT identifiziert. Aufgrund der bevorzugten Oktaederverkippungssysteme ist diese Wahl zunächst naheliegend, impliziert jedoch im Widerspruch zu Abschnitt 4.1.2 einen tetragonalen Phasenanteil von 90 %. Dieser Widerspruch kann unter Verweis auf das bereits in Abschnitt 4.1.5 eingeführte Bild von einer statischen Matrix und dynamischen Plättchen aufgelöst werden. Somit wird dieses Bild zur Erklärung zweier grundverschiedener Beobachtungen herangezogen, könnte der Realität also recht nahe kommen. Darüber hinaus

zeigen die in Abb. 4.18 dargestellten Histogramme, dass die vorliegenden Ergebnisse bezüglich der in Abhängigkeit von der Kationenordnung bevorzugten Oktaedervekippungssysteme mit den Ergebnissen von Gröting et al.¹⁸⁰ übereinstimmen. Insbesondere bei tiefen Temperaturen werden vorwiegend diejenigen Verkipfungssysteme beobachtet, die sich in der reinen DFT-Rechnung als energetisch günstig erwiesen haben. Dies ist nicht überraschend, da die *Ab-initio*-MD-Rechnungen auf der DFT aufbauen, verdeutlicht aber, dass die Vereinfachungen der Car-Parrinello-MD die Ergebnisse nicht beeinträchtigen. Vor allem aber können die beobachteten Effekte als Bestätigung angesehen werden, dass sich 111-geordnetes NBT eher wie die rhomboedrische Matrix in NBT-3,6BT verhält, während die Verkippungsstruktur von 001-geordnetem NBT eher der der tetragonalen Regionen in NBT-3,6BT ähnelt.

Oberhalb von 720 K wird ausschließlich chaotisches Verhalten beobachtet und mit der paraelektrischen Phase von NBT-3,6BT identifiziert. Im Hinblick auf den makroskopischen Phasenübergang von der ferroelektrischen, tetragonalen Phase zur paraelektrischen, kubischen Phase bei 583 K (vgl. Abschnitt 2.2.3) erscheint diese Grenze zunächst zu hoch. Ein anderes Bild ergibt sich jedoch beim Vergleich mit den Ergebnissen von Lee et al.²⁴², die in NBT-*x*BT mit $x = 5\%$ bis 773 K quasistatische PNR beobachten konnten. In diesem Temperaturbereich liegen lediglich zwei Simulationen mit $T_{\text{sim}} = 900\text{ K}$ ($T_{\text{exp}} = 720\text{ K}$) und $T_{\text{sim}} = 1000\text{ K}$ ($T_{\text{exp}} = 900\text{ K}$), sodass die Beobachtungen von Lee et al.²⁴² mit den Ergebnissen dieser Arbeit sehr gut übereinstimmen.

Ein zentrales Ergebnis der Analyse ist die Ableitung der ferroelektrischen Eigenschaften aus dem dynamischen Verhalten der Modellstrukturen. Demnach tritt bis $T_{\text{sim}} = 650\text{ K}$ ($T_{\text{exp}} = 270\text{ K}$) kein Chaos auf, sodass das Material sich auf makroskopischer Skala ferroelektrisch verhält. Experimentell wird ferroelektrisches Verhalten bis $T_{\text{exp}} = 433\text{ K}$ beobachtet (vgl. Abschnitt 2.2.1). Dies entspricht $T_{\text{sim}} = 740\text{ K}$. Zudem beschreiben Matsuura et al.²⁰⁵ thermisch aktivierte Sprünge von Ionen oberhalb der Depolarisationstemperatur von NBT, die vermutlich mit chaotischen Änderungen der Ordnung einhergehen. In den Simulationen treten allerdings bereits bei $T_{\text{sim}} = 700\text{ K}$ ($T_{\text{exp}} = 360\text{ K}$) und $T_{\text{sim}} = 800\text{ K}$ ($T_{\text{exp}} = 540\text{ K}$) neben quasistabilen auch chaotische Abschnitte auf, die zu einem Zerfall der Polarisation führen würden. Die Depolarisationstemperatur kann auf Basis der *Ab-initio*-MD-Simulationen also nicht reproduziert werden. Da insbesondere die Ferroelektrizität mit dem Auftreten von Domänen verknüpft ist, die die Längenskala der Simulationen weit übersteigen, ist dies jedoch nicht verwunderlich. Bei höheren Temperaturen treten gleichermaßen chaotische und quasistabile Abschnitte auf, wodurch eine schnelle Antwort auf wechselnde elektrische Felder möglich wird. Dies führt zu einer hohen, schwach frequenzabhängigen Permittivität, die in einem weiten Temperaturbereich um $T_m \approx 563\text{ K}$

tatsächlich beobachtet wird (vgl. Abb. 2.1). Diese Eigenschaften scheinen folglich auf kleinere strukturelle Einheiten zurückzugehen, die mit den vorliegenden Simulationen hinreichend abgebildet werden konnten.

Weitere Bestätigung kann aus der Zeit- und Frequenzabhängigkeit abgeleitet werden. Die beobachtete Dauer der chaotischen Abschnitte beträgt nur wenige Pikosekunden. Dies entspricht einer Relaxationsfrequenz von ca. 100 GHz, die in denselben Bereich fällt wie die in [233] in reinem NBT identifizierte CC1-Relaxation. Die leichte Verschiebung der Temperatur und damit auch der Frequenz ist aufgrund der Bariumdotierung zu erwarten. Petzelt et al.²³³ erklären diese CC1-Relaxation als Sprungprozess der Bismutationen, also als Neuausrichtung von Dipolen. Unter Berücksichtigung der in Abschnitt 4.2.2 diskutierten Korrelationen zwischen den RMSD von Bismut und Sauerstoff sind die Bismutsprünge leicht als Prozess vorstellbar, der gleichzeitig mit den Relaxationen der Oktaederverkip-pungen abläuft.

5.3 Ausblick

Aufgrund der in diesem Kapitel dargestellten Beschränkungen der verwendeten Methoden auf kurze Zeitskalen konnte nur das Schaltverhalten bei hohen Frequenzen untersucht werden. Eine Möglichkeit zur Erweiterung dieser Untersuchungen auf atomarer Skala stellt die Methode der dynamischen Paarverteilungsfunktion dar.^{109,172,292,293} Im Gegensatz zur QENS liefert diese Methode einen einfacheren Zugang zu Informationen im Realraum, insbesondere im Hinblick auf Bindungsabstände zwischen Atomen und deren lokale Dynamik. Allerdings erfordert die Untersuchung der charakteristischen Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften von NBT-3,6BT im Bereich von Kilohertz bis Megahertz eine grundlegend andere experimentelle und theoretische Behandlung. Die Relaxationsdynamik im Bereich von 100 kHz könnte mit einer Energieauflösung um 1 neV oder auf der Zeitskala von 10 μ s gemessen werden. Bei Simulationen dieser langsamen Relaxationen müssen wahrscheinlich auch Domänenschaltvorgänge berücksichtigt werden, die sich auf Längenskalen abspielen, die die Zellgröße der in dieser Arbeit vorgestellten *Ab-initio*-MD-Simulationen weit übersteigen.

Die vorliegende Arbeit hat klare Hinweise darauf geliefert, dass die tetragonalen Plättchen für die dielektrischen Eigenschaften von NBT-3,6BT von entscheidender Bedeutung sind. Insbesondere konnte gezeigt werden, dass die dielektrische Permittivität mit der Dicke der tetragonalen Plättchen zunimmt. Diese Korrelation wurde so interpre-

tiert, dass die tetragonale Phase auf mikroskopischer Skala mit zunehmendem Abstand von den verkipprungsfreien Grenzflächen polarisierbarer wird. Zusammensetzungen im tetragonalen Phasenfeld von NBT-BT zeigen jedoch eine schwächere Antwort als ein Zweiphasengemisch.^{138,216} Daher kann es sein, dass die umgebende rhomboedrische Matrix das Kristallgitter in einer Weise dehnt, die die feldinduzierten Verzerrungen innerhalb der tetragonalen Phase erleichtert. Demnach dürfte ein Zweiphasensystem mit einer hohen Dichte an tetragonalen Plättchen mittlerer Dicke im NBT-BT-System die besten dielektrischen Eigenschaften zeigen. Aufgrund des chemischen Festhalteeffekts kann die Größe und Verteilung der tetragonalen Plättchen wahrscheinlich durch die lokale chemische Ordnung beeinflusst werden. Das bedeutet, dass die Kontrolle über die chemische Ordnung eine weitere Möglichkeit darstellen könnte, um die dielektrischen Eigenschaften von NBT-BT gezielt einzustellen.

Die Interpretation der Ergebnisse dieser Arbeit beruht nicht zuletzt auf der Hypothese, dass die Relaxationen von NBT und NBT-3,6BT auf dieselben Mechanismen zurückzuführen sind. Dies kann jedoch angesichts der zahlreichen Unterschiede im Detail nicht als gegeben hingenommen werden (vgl. Abschnitt 2.2.3). Die zukünftige Überprüfung dieser Hypothese wäre daher ebenso wünschenswert wie stichhaltige experimentelle Belege für die Korrelation zwischen der kurzreichweitigen, chemischen Ordnung und den Oktaederverkippungen. Zudem steht diese Arbeit im Zusammenhang mit weiteren Fragen, deren Klärung viel zum Gesamtbild der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in NBT-BT beitragen könnte. Hier sind insbesondere die Kationenordnung selbst und die Symmetrie der Raumtemperaturphase zu nennen. Vor allem aber ist eine Bestätigung des vorgeschlagenen Schaltmechanismus erforderlich, beispielsweise mithilfe von *In-situ*-Neutronenstreuung oder *Ab-initio*-MD-Simulationen mit angelegtem elektrischem Feld. Feldrichtung, Amplitude und Frequenz dürften die Ergebnisse beeinflussen. Schließlich bleibt abzuwarten, ob ein vergleichbarer Schaltmechanismus auch in anderen Relaxorsystemen identifiziert werden kann.

Vergleichsweise naheliegend wäre die Übertragung der vorgestellten Methodik auf andere NBT-basierte Relaxor-Ferroelektrika, unter denen $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ ²⁹⁴ seit einigen Jahren besondere Aufmerksamkeit erfährt.²⁹⁵⁻²⁹⁸ Makroskopisch sind die Relaxationen mit NBT-BT vergleichbar.¹⁸⁴ Zudem handelt es sich ebenfalls um ein System mit lokal geordneten Oktaederverkippungen.^{296,297} In einem weiteren Schritt wäre die Übertragung auf weitere bleifreie Relaxor-Ferroelektrika zu prüfen. Hier sind einerseits NaNbO_3 -basierte²⁹⁹ bzw. KNN-basierte³⁰⁰ Materialien zu nennen, die ebenfalls lokal geordnete Oktaederverkippungen aufweisen können.³⁰¹ Andererseits befindet sich insbesondere die Entwicklung BiFeO_3 -basierter Relaxoren³⁰²⁻³⁰⁴ noch in einem recht frühen Stadium,

sodass insbesondere im Hinblick auf feldinduzierte Übergänge der Nanodomänen noch zahlreiche Fragen offen sind.³⁰⁵ Schließlich werden selbst im Bezug auf bleibasierte Relaxor-Ferroelektrika immer wieder neue Fragen aufgeworfen, die nicht zuletzt die Form, Ausdehnung und Dynamik von PNR betreffen.¹⁰⁹ Insofern könnte die Anwendung der hier beschriebenen Methodik auf bleibasierte Relaxoren ebenfalls zu neuen Erkenntnissen führen. Zudem kann das Verhalten neuer Materialien im Detail vom Verhalten bekannter bleibasierter Relaxoren abweichen, wodurch das PNR-Modell ohnehin nur bedingt anwendbar ist. So weisen Lee et al.³⁰⁶ beispielsweise ausdrücklich auf die Notwendigkeit weiterer Untersuchungen der Nanodomänen in $\text{PbCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ hin.

Insgesamt betrachtet, greift die vorliegende Arbeit auf eine Vielzahl von Methoden und Ansätzen zurück, die auch für die Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen anderer Materialien hilfreich sein können. Speziell auf dem Gebiet der bleifreien Ferroelektrika gibt es bislang jedoch kaum vergleichbare Analysen.¹⁰⁹ Selbst im Bereich der bleibasierten Relaxor-Ferroelektrika werden QENS und atomistische Simulationen selten in vergleichbarer Tiefe zusammen ausgewertet. Die Synergien, die aus einer verzahnten Auswertung resultieren können, sind jedoch nicht zu unterschätzen. So zeigt diese Arbeit, wie abbildende Methoden zur Charakterisierung von Nanodomänen hin zu kleineren Kohärenzlängen ergänzt werden können. Die verwendete Methodik ist auf verschiedene Systeme mit substitutioneller Unordnung und geringer Stabilisierung geordneter Zustände anwendbar, also bei kurzreichweitiger chemischer Ordnung. Sie liefert Hinweise auf Struktur und Dynamik von Nanodomänen und deren Einfluss auf makroskopische Eigenschaften im entsprechenden Längen-, Zeit- und Frequenzbereich. Es handelt sich um eine besonders sensitive Methode zur Charakterisierung des Sauerstoff-Untergitters, also beispielsweise zur Analyse von Perowskiten.

Literaturverzeichnis

- ¹L. E. Cross, „Ferroelectric materials for electromechanical transducer applications“, *Japanese Journal of Applied Physics* **34**, 2525–2532 (1995).
- ²A. J. Bell und O. Deubzer,
„Lead-free piezoelectrics—the environmental and regulatory issues“,
MRS Bulletin **43**, 581–587 (2018).
- ³E. Pinheiro und T. Deivarajan,
„A concise review encircling lead free porous piezoelectric ceramics“,
Acta Physica Polonica A **136**, 555 (2019).
- ⁴T. Takenaka und H. Nagata, „Present status of non-lead-based piezoelectric ceramics“,
Key Engineering Materials **157–158**, 57–64 (1998).
- ⁵M. D. Maeder, D. Damjanovic und N. Setter, „Lead free piezoelectric materials“,
Journal of Electroceramics **13**, 385–392 (2004).
- ⁶T. Shrout und S. Zhang, „Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?“,
Journal of Electroceramics **19**, 113–126 (2007).
- ⁷P. K. Panda, „Review: Environmental friendly lead-free piezoelectric materials“,
Journal of Materials Science **44**, 5049–5062 (2009).
- ⁸E. Aksel und J. L. Jones,
„Advances in lead-free piezoelectric materials for sensors and actuators“,
Sensors **10**, 1935–1954 (2010).
- ⁹J. Rödel, K. G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura und D. Damjanovic,
„Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application“,
Journal of the European Ceramic Society **35**, 1659–1681 (2015).
- ¹⁰J. Rödel und J.-F. Li, „Lead-free piezoceramics: Status and perspectives“,
MRS Bulletin **43**, 576–580 (2018).
- ¹¹T. Takenaka, H. Nagata und Y. Hiruma,
„Current developments and prospective of lead-free piezoelectric ceramics“,
Japanese Journal of Applied Physics **47**, 3787–3801 (2008).

-
- ¹²J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E.-M. Anton, T. Granzow und D. Damjanovic, „Perspective on the development of lead-free piezoceramics“, *Journal of the American Ceramic Society* **92**, 1153–1177 (2009).
- ¹³J. Koruza, A. J. Bell, T. Frömling, K. G. Webber, K. Wang und J. Rödel, „Requirements for the transfer of lead-free piezoceramics into application“, *Journal of Materiomics* **4**, 13–26 (2018).
- ¹⁴V. V. Shvartsman und D. C. Lupascu, „Lead-free relaxor ferroelectrics“, *Journal of the American Ceramic Society* **95**, 1–26 (2012).
- ¹⁵K. Shibata, R. Wang, T. Tou und J. Koruza, „Applications of lead-free piezoelectric materials“, *MRS Bulletin* **43**, 612–616 (2018).
- ¹⁶T. Ibn-Mohammed, I. M. Reaney, S. C. L. Koh, A. Acquaye, D. C. Sinclair, C. A. Randall, F. H. Abubakar, L. Smith, G. Schileo und L. Ozawa-Meida, „Life cycle assessment and environmental profile evaluation of lead-free piezoelectrics in comparison with lead zirconate titanate“, *Journal of the European Ceramic Society* **38**, 4922–4938 (2018).
- ¹⁷G. H. Haertling, „Ferroelectric ceramics: History and technology“, *Journal of the American Ceramic Society* **82**, 797–818 (1999).
- ¹⁸K. Uchino, *Ferroelectric devices*, Materials Engineering, Vol. 16 (Marcel Dekker, Inc., 2000).
- ¹⁹M. E. Lines und A. M. Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*, Oxford Classic Texts in the Physical Sciences (Oxford University Press, 2001).
- ²⁰K. M. Rabe, C. H. Ahn und J.-M. Triscone, Herausgeber, *Physics of ferroelectrics, A modern perspective*, Topics in Applied Physics, Vol. 105 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007).
- ²¹W. Heywang, K. Lubitz und W. Wersing, Herausgeber, *Piezoelectricity, Evolution and future of a technology*, Springer Series in Materials Science, Vol. 114 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008).
- ²²A. K. Bain und P. Chand, *Ferroelectrics, Principles and applications* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017).
- ²³A. J. Moulson und J. M. Herbert, *Electroceramics, Materials, properties, applications*, 2. Auflage (John Wiley & Sons Ltd, 2003).

-
-
- ²⁴J. Tichý, J. Erhart, E. Kittinger und J. Přívratská, *Fundamentals of piezoelectric sensorics, Mechanical, dielectric, and thermodynamical properties of piezoelectric materials* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010).
- ²⁵E. Cross, „Materials science: Lead-free at last“, *Nature* **432**, 24–25 (2004).
- ²⁶B. Jaffe, W. R. Cook und H. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*, Non-metallic Solids, Vol. 3 (Academic Press Inc., London, 1971).
- ²⁷S. Zhang, F. Li, F. Yu, X. Jiang, H.-Y. Lee, J. Luo und T. R. Shrout, „Recent developments in piezoelectric crystals“, *Journal of the Korean Ceramic Society* **55**, 419–439 (2018).
- ²⁸A. Erturk und D. J. Inman, *Piezoelectric energy harvesting* (John Wiley & Sons, Ltd, 2011).
- ²⁹K. G. Webber, M. Vögler, N. H. Khansur, B. Kaeswurm, J. E. Daniels und F. H. Schader, „Review of the mechanical and fracture behavior of perovskite lead-free ferroelectrics for actuator applications“, *Smart Materials and Structures* **26**, 063001 (2017).
- ³⁰J. Song und J. Wang, „Ferroelectric materials for vibrational energy harvesting“, *Science China Technological Sciences* **59**, 1012–1022 (2016).
- ³¹D. Maurya, M. Peddigari, M.-G. Kang, L. D. Geng, N. Sharpes, V. Annapureddy, H. Palneedi, R. Sriramdas, Y. Yan, H.-C. Song, Y. U. Wang, J. Ryu und S. Priya, „Lead-free piezoelectric materials and composites for high power density energy harvesting“, *Journal of Materials Research* **33**, 2235–2263 (2018).
- ³²E. Taghaddos, M. Hejazi und A. Safari, „Lead-free piezoelectric materials and ultrasonic transducers for medical imaging“, *Journal of Advanced Dielectrics* **05**, 1530002 (2015).
- ³³F. Li, J. Zhai, B. Shen und H. Zeng, „Recent progress of ecofriendly perovskite-type dielectric ceramics for energy storage applications“, *Journal of Advanced Dielectrics* **08**, 1830005 (2018).
- ³⁴V. Veerapandiyan, F. Benes, T. Gindel und M. Deluca, „Strategies to improve the energy storage properties of perovskite lead-free relaxor ferroelectrics: A review“, *Materials* **13**, 5742 (2020).
- ³⁵F.-Z. Yao, Q. Yuan, Q. Wang und H. Wang, „Multiscale structural engineering of dielectric ceramics for energy storage applications: From bulk to thin films“, *Nanoscale* **12**, 17165–17184 (2020).

-
-
- ³⁶H. Zhang, T. Wei, Q. Zhang, W. Ma, P. Fan, D. Salamon, S.-T. Zhang, B. Nan, H. Tan und Z.-G. Ye, „A review on the development of lead-free ferroelectric energy-storage ceramics and multilayer capacitors“, *Journal of Materials Chemistry C: Materials for Optical and Electronic Devices* **8**, 16648–16667 (2020).
- ³⁷T. Takenaka, K. Maruyama und K. Sakata,
„(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ system for lead-free piezoelectric ceramics“,
Japanese Journal of Applied Physics **30**, 2236–2239 (1991).
- ³⁸F. L. Martínez, J. Hinojosa, G. Doménech, F. J. Fernández-Luque, J. Zapata, R. Ruiz und L. Pardo,
„Dielectric constant tunability at microwave frequencies and pyroelectric behavior of lead-free submicrometer-structured (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO₃ ferroelectric ceramics“,
IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control **60**, 1595–1602 (2013).
- ³⁹W.-S. Kang und J.-H. Koh, „(1 - x)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-xBaTiO₃ lead-free piezoelectric ceramics for energy-harvesting applications“,
Journal of the European Ceramic Society **35**, 2057–2064 (2015).
- ⁴⁰L. Pardo, Á. García, K. Brebøl, E. Mercadelli und C. Galassi,
„Enhanced properties for ultrasonic transduction, phase transitions and thermal depoling in 0.96(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-0.04BaTiO₃ submicrometre-structured ceramics“,
Journal of Physics D: Applied Physics **44**, 335404 (2011).
- ⁴¹K. Reichmann, A. Feteira und M. Li,
„Bismuth sodium titanate based materials for piezoelectric actuators“,
Materials **8**, 8467–8495 (2015).
- ⁴²J. Zhao, W. Ren, G. Niu, N. Zhang, G. Dong, L. Wang, M. Liu, P. Shi und Z.-G. Ye,
„Recoverable self-polarization in lead-free bismuth sodium titanate piezoelectric thin films“, *ACS Applied Materials & Interfaces* **9**, 28716–28725 (2017).
- ⁴³J. Zhang, W. Ren, Y. Liu, X. Wu, C. Fei, Y. Quan und Q. Zhou,
„Fabrication and characterization of high-frequency ultrasound transducers based on lead-free BNT-BT tape-casting thick film“, *Sensors* **18**, 3166 (2018).
- ⁴⁴H. J. Lee, S. O. Ural, L. Chen, K. Uchino und S. Zhang,
„High power characteristics of lead-free piezoelectric ceramics“,
Journal of the American Ceramic Society **95**, 3383–3386 (2012).
- ⁴⁵S. Someno, H. Nagata und T. Takenaka, „High-temperature and high-power piezoelectric characteristics of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-based lead-free piezoelectric ceramics“,
Journal of the Ceramic Society of Japan **122**, 406–409 (2014).

-
- ⁴⁶B. Liu, B. Lu, X. Chen, X. Wu, S. Shi, L. Xu, Y. Liu, F. Wang, X. Zhao und W. Shi, „A high-performance flexible piezoelectric energy harvester based on lead-free (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-BaTiO₃ piezoelectric nanofibers“, *Journal of Materials Chemistry A* **5**, 23634–23640 (2017).
- ⁴⁷Z. Gao, W. Peng, B. Chen, S. A. T. Redfern, K. Wang, B. Chu, Q. He, Y. Sun, X. Chen, H. Nie, W. Deng, L. Zhang, H. He, G. Wang und X. Dong, „Giant power output in lead-free ferroelectrics by shock-induced phase transition“, *Physical Review Materials* **3**, 035401 (2019).
- ⁴⁸T. N. Nguyen, H.-C. Thong, Z.-X. Zhu, J.-K. Nie, Y.-X. Liu, Z. Xu, P.-S. Soon, W. Gong und K. Wang, „Hardening effect in lead-free piezoelectric ceramics“, *Journal of Materials Research*, <https://doi.org/10.1557/s43578-020-00016-1> (2021).
- ⁴⁹L. Huitema, M. Cernea, A. Crunteanu, L. Trupina, L. Nedelcu, M. G. Banciu, A. Ghalem, M. Rammal, V. Madrangeas, D. Passerieux, P. Dutheil, F. Dumas-Bouchiat, P. Marchet und C. Champeaux, „Microwave dielectric properties of BNT-BT_{0.08} thin films prepared by sol-gel technique“, *Journal of Applied Physics* **119**, 144103 (2016).
- ⁵⁰A. M. Balakt, C. P. Shaw und Q. Zhang, „Large pyroelectric properties at reduced depolarization temperature in *A*-site nonstoichiometry composition of lead-free 0.94Na_{*x*}Bi_{*y*}TiO₃-0.06Ba_{*z*}TiO₃ ceramics“, *Journal of Materials Science* **52**, 7382–7393 (2017).
- ⁵¹Y. Tanaka, S. Okamoto, K. Hashimoto, R. Takayama, T. Harigai, H. Adachi und E. Fujii, „High electromechanical strain and enhanced temperature characteristics in lead-free (Na,Bi)TiO₃-BaTiO₃ thin films on Si substrates“, *Scientific Reports* **8**, 7847 (2018).
- ⁵²J. Jia, S. Guo, S. Yan, F. Cao, C. Yao, X. Dong und G. Wang, „Simultaneous large pyroelectric response and high depolarization temperature in sodium bismuth titanate-based perovskites“, *Applied Physics Letters* **114**, 032902 (2019).
- ⁵³H. He, X. Lu, E. Hanc, C. Chen, H. Zhang und L. Lu, „Advances in lead-free pyroelectric materials: A comprehensive review“, *Journal of Materials Chemistry C* **8**, 1494–1516 (2020).
- ⁵⁴Q. Li, C. Zhou, J. Xu, L. Yang, X. Zhang, W. Zeng, C. Yuan, G. Chen und G. Rao, „Tailoring antiferroelectricity with high energy-storage properties in Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-BaTiO₃ ceramics by modulating Bi/Na ratio“, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **27**, 10810–10815 (2016).

-
- ⁵⁵A. Lahmar, J. Belhadi, M. E. Marssi, M. Zannen, H. Khemakhem und N. Al-Dahoudi, „Energy storage property of lead-free $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramic and thin film“, in 2017 International Conference in Energy and Sustainability in Small Developing Economies (ES2DE) (2017), Seiten 1–4.
- ⁵⁶J. Rödel, „Crystallographic design for energy storage“, *Nature Materials* **19**, 932–934 (2020).
- ⁵⁷S. Uddin, G.-P. Zheng, A. Khan, M. R. Khan und B. Khan, „Temperature-dependent energy storage characterization of Pb-free relaxor ferroelectrics“, *Journal of Advanced Dielectrics* **10**, 2050009 (2020).
- ⁵⁸H. Takeda, T. Shimada, Y. Katsuyama und T. Shiosaki, „Fabrication and operation limit of lead-free PTCR ceramics using BaTiO_3 -($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}$) TiO_3 system“, *Journal of Electroceramics* **22**, 263–269 (2009).
- ⁵⁹T. V. Kruzina, S. A. Popov, J. Suchanicz, Y. N. Potapovich und A. S. Rutskiy, „The piezo-optical effect in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ crystals“, *Applied Nanoscience* **10**, 2699–2703 (2020).
- ⁶⁰M. Li, M. J. Pietrowski, R. A. De Souza, H. Zhang, I. M. Reaney, S. N. Cook, J. A. Kilner und D. C. Sinclair, „A family of oxide ion conductors based on the ferroelectric perovskite $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ “, *Nature Materials* **13**, 31–35 (2014).
- ⁶¹X. He und Y. Mo, „Accelerated materials design of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ oxygen ionic conductors based on first principles calculations“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 18035–18044 (2015).
- ⁶²J. A. Dawson, H. Chen und I. Tanaka, „Crystal structure, defect chemistry and oxygen ion transport of the ferroelectric perovskite, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$: Insights from first-principles calculations“, *Journal of Materials Chemistry A* **3**, 16574–16582 (2015).
- ⁶³L. Koch, S. Steiner, K.-C. Meyer, I.-T. Seo, K. Albe und T. Frömling, „Ionic conductivity of acceptor doped sodium bismuth titanate: Influence of dopants, phase transitions and defect associates“, *Journal of Materials Chemistry C* **5**, 8958–8965 (2017).
- ⁶⁴F. Yang, M. Li, L. Li, P. Wu, E. Pradal-Velázquez und D. C. Sinclair, „Defect chemistry and electrical properties of sodium bismuth titanate perovskite“, *Journal of Materials Chemistry A* **6**, 5243–5254 (2018).

-
- ⁶⁵H. Zhang, A. H. H. Ramadan und R. A. De Souza, „Atomistic simulations of ion migration in sodium bismuth titanate (NBT) materials: Towards superior oxide-ion conductors“, *Journal of Materials Chemistry A* **6**, 9116–9123 (2018).
- ⁶⁶P. Ren, M. Gehringer, B. Huang, A.-P. Hoang, S. Steiner, A. Klein und T. Frömling, „High field electroformation of sodium bismuth titanate and its solid solutions with barium titanate“, *Journal of Materials Chemistry C: Materials for Optical and Electronic Devices* **9**, 3334–3342 (2021).
- ⁶⁷Z. Zhao, L. Wei, S. Li, L. Zhu, Y. Su, Y. Liu, Y. Bu, Y. Lin, W. Liu und Z. Zhang, „Exclusive enhancement of catalytic activity in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ nanostructures: New insights into the design of efficient piezocatalysts and piezo-photocatalysts“, *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability* **8**, 16238–16245 (2020).
- ⁶⁸K. K. Bharathi, B. Moorthy, H. K. Dara, L. Durai und D. K. Kim, „Electrochemical properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ perovskite as an anode material for sodium ion batteries“, *Journal of Materials Science* **54**, 13236–13246 (2019).
- ⁶⁹M. Singh, B. C. Yadav, U. Kumar, A. Ranjan, R. Srivastava und M. Kaur, „Fabrication of nanostructured lead-free bismuth sodium titanate thin film and its liquefied petroleum gas sensing“, *Sensors and Actuators A: Physical* **301**, 111765 (2020).
- ⁷⁰Y. Zhang, J. Hu, F. Gao, H. Liu und H. Qin, „Ab initio calculation for vacancy-induced magnetism in ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ “, *Computational and Theoretical Chemistry* **967**, 284–288 (2011).
- ⁷¹L. Ju, Y. Dai, T.-s. Xu, Y.-j. Zhang und L. Sun, „Combination effect of cation vacancies and O_2 adsorption on ferromagnetism of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3(100)$ surface: ab initio study“, *Chinese Journal of Chemical Physics* **31**, 177–183 (2018).
- ⁷²J. R. D. E., R. A. U. Rahman, S. B. und M. Ramaswamy, „Room temperature multiferroicity and magnetoelectric coupling in Na-deficient sodium bismuth titanate“, *Applied Physics Letters* **114**, 062902 (2019).
- ⁷³M. Acosta, R. Detsch, A. Grünewald, V. Rojas, J. Schultheiß, A. Wajda, R. W. Stark, S. Narayan, M. Sitarz, J. Koruza und A. R. Boccaccini, „Cytotoxicity, chemical stability, and surface properties of ferroelectric ceramics for biomaterials“, *Journal of the American Ceramic Society* **101**, 440–449 (2018).
- ⁷⁴F. Cardarelli, *Materials handbook, A concise desktop reference*, 2. Auflage (Springer International Publishing AG, 2018).

-
- ⁷⁵E.-M. Anton, W. Jo, D. Damjanovic und J. Rödel, „Determination of depolarization temperature of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoceramics“, *Journal of Applied Physics* **110**, 094108 (2011).
- ⁷⁶A. A. Bokov und Z.-G. Ye, „Dielectric relaxation in relaxor ferroelectrics“, *Journal of Advanced Dielectrics* **02**, 1241010 (2012).
- ⁷⁷L. E. Cross, „Relaxor ferroelectrics“, *Ferroelectrics* **76**, 241–267 (1987).
- ⁷⁸A. Bussmann-Holder, A. R. Bishop und T. Egami, „Relaxor ferroelectrics and intrinsic inhomogeneity“, *Europ physics Letters (EPL)* **71**, 249–255 (2005).
- ⁷⁹I. Grinberg, Y.-H. Shin und A. M. Rappe, „Molecular dynamics study of dielectric response in a relaxor ferroelectric“, *Physical Review Letters* **103**, 197601 (2009).
- ⁸⁰H. Takenaka, I. Grinberg und A. M. Rappe, „Anisotropic local correlations and dynamics in a relaxor ferroelectric“, *Physical Review Letters* **110**, 147602 (2013).
- ⁸¹Y. Tomita und T. Kato, „Relaxor behavior and morphotropic phase boundary in a simple model“, *Journal of the Physical Society of Japan* **82**, 063002 (2013).
- ⁸²H. Takenaka, I. Grinberg, Y.-H. Shin und A. M. Rappe, „Computational studies of lead-based relaxor ferroelectrics“, *Ferroelectrics* **469**, 1–13 (2014).
- ⁸³A. Al-Barakaty, S. Prosandeev, D. Wang, B. Dkhil und L. Bellaiche, „Finite-temperature properties of the relaxor $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ from atomistic simulations“, *Physical Review B* **91**, 214117 (2015).
- ⁸⁴H. Kliem und A. Leschhorn, „Modeling relaxor characteristics in systems of interacting dipoles“, *Physica B: Condensed Matter* **503**, 167–173 (2016).
- ⁸⁵T. Tsurumi, K. Soejima, T. Kamiya und M. Daimon, „Mechanism of diffuse phase transition in relaxor ferroelectrics“, *Japanese Journal of Applied Physics* **33**, 1959–1964 (1994).
- ⁸⁶B. P. Burton, E. Cockayne und U. V. Waghmare, „Correlations between nanoscale chemical and polar order in relaxor ferroelectrics and the lengthscale for polar nanoregions“, *Physical Review B* **72**, 064113 (2005).

-
- ⁸⁷A. Bokov und Z.-G. Ye,
„Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure“,
Journal of Materials Science **41**, 31–52 (2006).
- ⁸⁸B. P. Burton, E. Cockayne, S. Tinte und U. V. Waghmare,
„First-principles-based simulations of relaxor ferroelectrics“,
Phase Transitions **79**, 91–121 (2006).
- ⁸⁹B. E. Vugmeister,
„Polarization dynamics and formation of polar nanoregions in relaxor ferroelectrics“,
Physical Review B **73**, 174117 (2006).
- ⁹⁰J. Toulouse,
„The three characteristic temperatures of relaxor dynamics and their meaning“,
Ferroelectrics **369**, 203–213 (2008).
- ⁹¹J. Macutkevic, J. Banys, A. Bussmann-Holder und A. R. Bishop,
„Origin of polar nanoregions in relaxor ferroelectrics: Nonlinearity, discrete breather formation, and charge transfer“, Physical Review B **83**, 184301 (2011).
- ⁹²P. M. Gehring, „Neutron diffuse scattering in lead-based relaxor ferroelectrics and its relationship to the ultra-high piezoelectricity“,
Journal of Advanced Dielectrics **02**, 1241005 (2012).
- ⁹³Y. Ni, H. T. Chen, Y. P. Shi, L. H. He und A. K. Soh,
„Modeling of polar nanoregions dynamics on the dielectric response of relaxors“,
Journal of Applied Physics **113**, 224104 (2013).
- ⁹⁴S. Prosandeev, D. Wang, A. R. Akbarzadeh, B. Dkhil und L. Bellaiche,
„Field-induced percolation of polar nanoregions in relaxor ferroelectrics“,
Physical Review Letters **110**, 207601 (2013).
- ⁹⁵S. Prosandeev und L. Bellaiche, „Effects of atomic short-range order on properties of the $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ relaxor ferroelectric“, Physical Review B **94**, 180102 (2016).
- ⁹⁶S. N. Gvasaliya, B. Roessli und S. G. Lushnikov,
„Neutron diffuse scattering from $\text{PbMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ relaxor ferroelectric“,
Europhysics Letters (EPL) **63**, 303–309 (2003).
- ⁹⁷S. N. Gvasaliya, B. Roessli, R. A. Cowley, P. Huber und S. G. Lushnikov, „Quasi-elastic scattering, random fields and phonon-coupling effects in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ “,
Journal of Physics: Condensed Matter **17**, 4343–4359 (2005).
- ⁹⁸G. Burns und F. H. Dacol, „Crystalline ferroelectrics with glassy polarization behavior“,
Physical Review B **28**, 2527–2530 (1983).

-
-
- ⁹⁹S. Prosandeev, S. B. Vakhrushev, N. M. Okuneva, P. A. Markovin, I. P. Raevski, I. N. Zaharchenko und M. S. Prosandeeva, „The significance of the Burns temperature in relaxor PMN“, arXiv e-prints, arXiv:cond-mat/0506132 (2005).
- ¹⁰⁰P. M. Gehring, H. Hiraka, C. Stock, S.-H. Lee, W. Chen, Z.-G. Ye, S. B. Vakhrushev und Z. Chowdhuri, „Reassessment of the Burns temperature and its relationship to the diffuse scattering, lattice dynamics, and thermal expansion in relaxor $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ “, *Physical Review B* **79**, 224109 (2009).
- ¹⁰¹S. N. Gvasaliya, S. G. Lushnikov und B. Roessli, „Disorder and relaxation mode in the lattice dynamics of the $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ relaxor ferroelectric“, *Physical Review B* **69**, 092105 (2004).
- ¹⁰²S. Gvasaliya, S. Lushnikov und B. Roessli, „On the existence of the relaxation mode in relaxor ferroelectrics“, *Crystallography Reports* **49**, 108–113 (2004).
- ¹⁰³H. Hiraka, S.-H. Lee, P. M. Gehring, G. Xu und G. Shirane, „Cold neutron study on the diffuse scattering and phonon excitations in the relaxor $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ “, *Physical Review B* **70**, 184105 (2004).
- ¹⁰⁴S. N. Gvasaliya, B. Roessli, R. A. Cowley, S. Kojima und S. G. Lushnikov, „Neutron scattering studies of the mechanism of ferroelectricity in $68\%\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $32\%\text{PbTiO}_3$ “, *Journal of Physics: Condensed Matter* **19**, 016219 (2007).
- ¹⁰⁵G.-M. Rotaru, S. N. Gvasaliya, B. Roessli, S. Kojima, S. G. Lushnikov und P. Günter, „Evolution of the neutron quasielastic scattering through the ferroelectric phase transition in $93\%\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $7\%\text{PbTiO}_3$ “, *Applied Physics Letters* **93**, 032903 (2008).
- ¹⁰⁶Z. Xu, J. Wen, E. Mamontov, C. Stock, P. M. Gehring und G. Xu, „Freezing of the local dynamics in the relaxor ferroelectric $[\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{0.955}[\text{PbTiO}_3]_{0.045}$ “, *Physical Review B* **86**, 144106 (2012).
- ¹⁰⁷A. Bosak, D. Chernyshov, S. Vakhrushev und M. Krisch, „Diffuse scattering in relaxor ferroelectrics: True three-dimensional mapping, experimental artefacts and modelling“, *Acta Crystallographica Section A* **68**, 117–123 (2012).
- ¹⁰⁸J. Hlinka, „Do we need the ether of polar nanoregions?“, *Journal of Advanced Dielectrics* **02**, 1241006 (2012).

-
- ¹⁰⁹A. Pramanick und S. Nayak,
„Perspective on emerging views on microscopic origin of relaxor behavior“,
Journal of Materials Research, <https://doi.org/10.1557/s43578-020-00010-7> (2021).
- ¹¹⁰F. Jona und G. Shirane, *Ferroelectric crystals* (Dover Publications, Inc., 1993).
- ¹¹¹S. Tinte, B. P. Burton, E. Cockayne und U. V. Waghmare,
„Origin of the relaxor state in $\text{Pb}(B_xB'_{1-x})\text{O}_3$ perovskites“,
Physical Review Letters **97**, 137601 (2006).
- ¹¹²A. A. Bokov, B. J. Rodriguez, X. Zhao, J.-H. Ko, S. Jesse, X. Long, W. Qu, T. H. Kim,
J. D. Budai, A. N. Morozovska, S. Kojima, X. Tan, S. V. Kalinin und Z.-G. Ye,
„Compositional disorder, polar nanoregions and dipole dynamics in
 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -based relaxor ferroelectrics“,
Zeitschrift für Kristallographie **226**, 99–107 (2010).
- ¹¹³Q. M. Zhang, H. You, M. L. Mulvihill und S. J. Jang,
„An X-ray diffraction study of superlattice ordering in lead magnesium niobate“,
Solid State Communications **97**, 693–698 (1996).
- ¹¹⁴J. Hlinka, J. Petzelt, S. Kamba, D. Noujni und T. Ostapchuk,
„Infrared dielectric response of relaxor ferroelectrics“, Phase Transitions **79**, 41–78
(2006).
- ¹¹⁵D. J. Goossens, „Local ordering in lead-based relaxor ferroelectrics“,
Accounts of Chemical Research **46**, 2597–2606 (2013).
- ¹¹⁶B. J. Maier, R. J. Angel, B. Mihailova, W. G. Marshall, M. Gospodinov und U. Bismayer,
„High-pressure powder neutron diffraction study on lead scandium niobate“,
Journal of Physics: Condensed Matter **23**, 035902 (2011).
- ¹¹⁷A. M. Balagurov, E. Y. Koroleva, A. A. Naberezhnov, V. P. Sakhnenko, B. N. Savenko,
N. V. Ter-Oganessian und S. B. Vakhrushev,
„The rhombohedral phase with incommensurate modulation in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ “,
Phase Transitions **79**, 163–173 (2006).
- ¹¹⁸S. Prosandeev, D. Wang, W. Ren, J. Íñiguez und L. Bellaiche,
„Novel nanoscale twinned phases in perovskite oxides“,
Advanced Functional Materials **23**, 234–240 (2013).
- ¹¹⁹R. Garg, B. N. Rao, A. Senyshyn und R. Ranjan,
„Long ranged structural modulation in the pre-morphotropic phase boundary
cubic-like state of the lead-free piezoelectric $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 “,
Journal of Applied Physics **114**, 234102 (2013).

-
-
- ¹²⁰D. K. Khatua, G. D. Adhikary, A. Mishra, N. Kumar, A. Senyshyn, S. K. Mishra, S.-J. Kim und R. Ranjan, „Structural crossover from long period modulated to non-modulated cubic-like phase at cryogenic temperature in the morphotropic phase boundary of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ “, *Journal of Applied Physics* **127**, 204101 (2020).
- ¹²¹M. Gröting, „Ab-initio calculations of the relaxor ferroelectric $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ and its solid solutions“, Dissertation (Technische Universität Darmstadt, 2013).
- ¹²²L. Bellaiche und J. Íñiguez, „Universal collaborative couplings between oxygen-octahedral rotations and antiferroelectric distortions in perovskites“, *Physical Review B* **88**, 014104 (2013).
- ¹²³A. M. Glazer, „The classification of tilted octahedra in perovskites“, *Acta Crystallographica Section B* **28**, 3384–3392 (1972).
- ¹²⁴A. M. Glazer, „Simple ways of determining perovskite structures“, *Acta Crystallographica Section A* **31**, 756–762 (1975).
- ¹²⁵D. I. Woodward und I. M. Reaney, „Electron diffraction of tilted perovskites“, *Acta Crystallographica Section B* **61**, 387–399 (2005).
- ¹²⁶R. R. McQuade und M. R. Dolgos, „A review of the structure-property relationships in lead-free piezoelectric $(1 - x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-(}x\text{)BaTiO}_3$ “, *Journal of Solid State Chemistry* **242**, Part 2, 140–147 (2016).
- ¹²⁷A. R. Paterson, H. Nagata, X. Tan, J. E. Daniels, M. Hinterstein, R. Ranjan, P. B. Groszewicz, W. Jo und J. L. Jones, „Relaxor-ferroelectric transitions: Sodium bismuth titanate derivatives“, *MRS Bulletin* **43**, 600–606 (2018).
- ¹²⁸R. Ranjan, „ $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoceramics: A review of structure-property correlation“, *Current Science* **118**, 1507–1519 (2020).
- ¹²⁹D. Schneider, W. Jo, J. Rödel, D. Rytz und T. Granzow, „Anisotropy of ferroelectric behavior of $(1 - x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$ single crystals across the morphotropic phase boundary“, *Journal of Applied Physics* **116**, 044111 (2014).
- ¹³⁰S. Greicius, J. Banys, R. Zuo und T. Granzow, „Dielectric investigations of $0.945(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.055\text{BaTiO}_3$ “, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* **56**, 1831–1834 (2009).
- ¹³¹M. Chen, Q. Xu, B. H. Kim, B. K. Ahn, J. H. Ko, W. J. Kang und O. J. Nam, „Structure and electrical properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics“, *Journal of the European Ceramic Society* **28**, 843–849 (2008).

-
-
- ¹³²C. Xu, D. Lin und K. W. Kwok, „Structure, electrical properties and depolarization temperature of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 lead-free piezoelectric ceramics“, *Solid State Sciences* **10**, 934–940 (2008).
- ¹³³W. Jo, S. Schaab, E. Sapper, L. A. Schmitt, H.-J. Kleebe, A. J. Bell und J. Rödel, „On the phase identity and its thermal evolution of lead free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -6 mol% BaTiO_3 “, *Journal of Applied Physics* **110**, 074106 (2011).
- ¹³⁴F. Craciun, C. Galassi und R. Birjega, „Electric-field-induced and spontaneous relaxor-ferroelectric phase transitions in $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ “, *Journal of Applied Physics* **112**, 124106 (2012).
- ¹³⁵W. Ge, C. Luo, C. P. Devreugd, Q. Zhang, Y. Ren, J. Li, H. Luo und D. Viehland, „Direct evidence of correlations between relaxor behavior and polar nano-regions in relaxor ferroelectrics: A case study of lead-free piezoelectrics $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $x\%$ BaTiO_3 “, *Applied Physics Letters* **103**, 241914 (2013).
- ¹³⁶C. W. Ahn, C.-H. Hong, B.-Y. Choi, H.-P. Kim, H.-S. Han, Y. Hwang, W. Jo, K. Wang, J.-F. Li, J.-S. Lee und I. W. Kim, „A brief review on relaxor ferroelectrics and selected issues in lead-free relaxors“, *Journal of the Korean Physical Society* **68**, 1481–1494 (2016).
- ¹³⁷H. Lidjici, B. Marfoua, B. Laghoun, M. Rguitti und H. Khemakhem, „Dielectric properties and relaxor behavior of $0.935(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - 0.065BaTiO_3 lead free piezoelectric ceramic“, *Ceramics International* **42**, 12735–12739 (2016).
- ¹³⁸W. Jo, J. E. Daniels, J. L. Jones, X. Tan, P. A. Thomas, D. Damjanovic und J. Rödel, „Evolving morphotropic phase boundary in lead-free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 piezoceramics“, *Journal of Applied Physics* **109**, 014110 (2011).
- ¹³⁹G. Picht, J. Töpfer und E. Hennig, „Structural properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics“, *Journal of the European Ceramic Society* **30**, 3445–3453 (2010).
- ¹⁴⁰K. Momma und F. Izumi, „VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data“, *Journal of Applied Crystallography* **44**, 1272–1276 (2011).
- ¹⁴¹V. A. Shuvaeva, D. Zekria, A. M. Glazer, Q. Jiang, S. M. Weber, P. Bhattacharya und P. A. Thomas, „Local structure of the lead-free relaxor ferroelectric $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ “, *Physical Review B* **71**, 174114 (2005).

-
-
- ¹⁴²P. A. Thomas, J. Kreisel, A. M. Glazer, P. Bouvier, Q. Jiang und R. Smith, „The high-pressure structural phase transitions of sodium bismuth titanate“, *Zeitschrift für Kristallographie* **220**, 717–725 (2005).
- ¹⁴³J. Zhu, J. Zhang, K. Jiang, H. Zhang, Z. Hu, H. Luo und J. Chu, „Coexistence of ferroelectric phases and phonon dynamics in relaxor ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ based single crystals“, *Journal of the American Ceramic Society*, 2408–2414 (2016).
- ¹⁴⁴J. E. Daniels, W. Jo, J. Rödel, D. Rytz und W. Donner, „Structural origins of relaxor behavior in a $0.96(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - 0.04BaTiO_3 single crystal under electric field“, *Applied Physics Letters* **98**, 252904 (2011).
- ¹⁴⁵C. Ma und X. Tan, „Phase diagram of unpoled lead-free BNT-BT ceramics“, *Solid State Communications* **150**, 1497–1500 (2010).
- ¹⁴⁶C. Ma und X. Tan, „In situ transmission electron microscopy study on the phase transitions in lead-free $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ ceramics“, *Journal of the American Ceramic Society* **94**, 4040–4044 (2011).
- ¹⁴⁷J. Daniels, W. Jo und W. Donner, „High-energy synchrotron X-ray diffraction for in situ diffuse scattering studies of bulk single crystals“, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* **64**, 174–180 (2012).
- ¹⁴⁸S. Gorfman und P. A. Thomas, „Evidence for a non-rhombohedral average structure in the lead-free piezoelectric material $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ “, *Journal of Applied Crystallography* **43**, 1409–1414 (2010).
- ¹⁴⁹S. Gorfman, A. M. Glazer, Y. Noguchi, M. Miyayama, H. Luo und P. A. Thomas, „Observation of a low-symmetry phase in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ crystals by optical birefringence microscopy“, *Journal of Applied Crystallography* **45**, 444–452 (2012).
- ¹⁵⁰E. Aksel, J. S. Forrester, J. L. Jones, P. A. Thomas, K. Page und M. R. Suchomel, „Monoclinic crystal structure of polycrystalline $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ “, *Applied Physics Letters* **98**, 152901 (2011).
- ¹⁵¹T.-M. Usher, J. S. Forrester, C. R. dela Cruz und J. L. Jones, „Crystal structure of $0.96(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)$ - $0.04(\text{BaTiO}_3)$ from combined refinement of X-ray and neutron diffraction patterns“, *Applied Physics Letters* **101**, 152906 (2012).
- ¹⁵²C. Ma, H. Guo und X. Tan, „A new phase boundary in $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 revealed via a novel method of electron diffraction analysis“, *Advanced Functional Materials* **23**, 5261–5266 (2013).

-
-
- ¹⁵³R. Beanland und P. A. Thomas,
„Symmetry and defects in rhombohedral single-crystalline $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ “,
Physical Review B **89**, 174102 (2014).
- ¹⁵⁴L. E. Fuentes-Cobas, L. Pardo, M. E. Montero-Cabrera, J. R. Plaisier, A. García,
K. Brebøl, E. Mercadelli und C. Galassi, „The $0.96(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - 0.04BaTiO_3 crystal
structure: A high-Q, high-counting statistics synchrotron diffraction analysis“,
Crystal Research and Technology **49**, 190–194 (2014).
- ¹⁵⁵W. Ge, C. Luo, Q. Zhang, Y. Ren, J. Li, H. Luo und D. Viehland,
„Evolution of structure in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystals with BaTiO_3 “,
Applied Physics Letters **105**, 162913 (2014).
- ¹⁵⁶S. Gorfman, D. S. Keeble, A. Bombardi und P. A. Thomas,
„Topology and temperature dependence of the diffuse X-ray scattering in
 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ferroelectric single crystals“,
Journal of Applied Crystallography **48**, 1543–1550 (2015).
- ¹⁵⁷H. Choe, J. Bieker, N. Zhang, A. M. Glazer, P. A. Thomas und S. Gorfman,
„Monoclinic distortion, polarization rotation and piezoelectricity in the ferroelectric
 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ “, IUCrJ **5**, 417–427 (2018).
- ¹⁵⁸K. Hao, W. Ge, Z. Ren, X. Liu, L. Luo, X. Li, H. Luo und D. Viehland,
„Combining effects of TiO_6 octahedron rotations and random electric fields on
structural and properties in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ “,
Journal of the American Ceramic Society **103**, 3349–3360 (2020).
- ¹⁵⁹Y. Yoneda und Y. Noguchi, „Nanoscale structural analysis of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ “,
Japanese Journal of Applied Physics **59**, SPPA01 (2020).
- ¹⁶⁰V. Dorcet, G. Trolliard und P. Boullay,
„Reinvestigation of phase transitions in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ by TEM. Part I: First order
rhombohedral to orthorhombic phase transition“,
Chemistry of Materials **20**, 5061–5073 (2008).
- ¹⁶¹Q. Zhang, X. Zhao, R. Sun und H. Luo, „Crystal growth and electric properties of
lead-free NBT-BT at compositions near the morphotropic phase boundary“,
Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science **208**, 1012–1020 (2011).
- ¹⁶²S. Uddin, G.-P. Zheng, Y. Iqbal, R. Uvic, N. Y. Chan und H. L. W. Chan, „Elastic
softening near the phase transitions in $(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ solid solutions“,
Materials Research Express **1**, 046102 (2014).

-
-
- ¹⁶³Y. Hiruma, K. Yoshii, H. Nagata und T. Takenaka, „Investigation of phase transition temperatures on $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ and $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 lead-free piezoelectric ceramics by electrical measurements“, *Ferroelectrics* **346**, 114–119 (2007).
- ¹⁶⁴F. Cordero, F. Craciun, F. Trequattrini, E. Mercadelli und C. Galassi, „Phase transitions and phase diagram of the ferroelectric perovskite $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ by anelastic and dielectric measurements“, *Physical Review B* **81**, 144124 (2010).
- ¹⁶⁵D. Zhang, Y. Yao, M. Fang, Z. Luo, L. Zhang, L. Li, J. Cui, Z. Zhou, J. Bian, X. Ren und Y. Yang, „Isothermal phase transition and the transition temperature limitation in the lead-free $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ system“, *Acta Materialia* **103**, 746–753 (2016).
- ¹⁶⁶Y. Deng, R.-Z. Wang, L.-C. Xu, H. Fang, X. Yang, H. Yan und P. Chu, „Theoretical predictions of morphotropic phase boundary in $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ by first-principle calculations“, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **104**, 1085–1089 (2011).
- ¹⁶⁷F. Cordero, F. Craciun, F. Trequattrini und C. Galassi, „Effects of coupling between octahedral tilting and polar modes on the phase diagram of the ferroelectric perovskites $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ and $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ “, *Phase Transitions* **87**, 255–270 (2014).
- ¹⁶⁸S. Hayn, „First-principles calculations on the structural and thermodynamic stability of $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2},\text{Ba})\text{TiO}_3$ and $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ “, Dissertation (Technische Universität Darmstadt, 2013).
- ¹⁶⁹J. Yao, L. Yan, W. Ge, L. Luo, J. Li, D. Viehland, Q. Zhang und H. Luo, „Evolution of domain structures in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ single crystals with BaTiO_3 “, *Physical Review B* **83**, 054107 (2011).
- ¹⁷⁰B. N. Rao, M. Avdeev, B. Kennedy und R. Ranjan, „Phase boundary at $x = 0.03$ and its anomalous influence on the structure and properties in the lead-free piezoelectric $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $(x)\text{BaTiO}_3$ “, *Physical Review B* **92**, 214107 (2015).
- ¹⁷¹Y. Kitanaka, M. Miyayama und Y. Noguchi, „Ferroelectric-mediated morphotropic phase boundaries in Bi-based polar perovskites“, *Scientific Reports* **9**, 4087 (2019).

-
- ¹⁷²T. Egami, „Local structure and dynamics of ferroelectric solids“, in *Ferro- and antiferroelectricity, Order/disorder versus displacive*, herausgegeben von N. S. Dalal und A. Bussmann-Holder, Structure and Bonding, Vol. 124 (Springer Berlin Heidelberg, 2007), Seiten 69–88.
- ¹⁷³K. Ohwada, K. Hirota, H. Terauchi, T. Fukuda, S. Tsutsui, A. Q. R. Baron, J. Mizuki, H. Ohwa und N. Yasuda, „Intrinsic ferroelectric instability in $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ revealed by changing *B*-site randomness: Inelastic X-ray scattering study“, *Physical Review B* **77**, 094136 (2008).
- ¹⁷⁴J. Petzelt, S. Kamba, J. Fábry, D. Noujny, V. Porokhonsky, A. Pashkin, I. Franke, K. Roleder, J. Suchanicz, R. Klein und G. E. Kugel, „Infrared, Raman and high-frequency dielectric spectroscopy and the phase transitions in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ “, *Journal of Physics: Condensed Matter* **16**, 2719–2731 (2004).
- ¹⁷⁵V. A. Isupov, „Ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ and $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ perovskites and their solid solutions“, *Ferroelectrics* **315**, 123–147 (2005).
- ¹⁷⁶J. Pan, M. K. Niranjana und U. V. Waghmare, „Aliovalent cation ordering, coexisting ferroelectric structures, and electric field induced phase transformation in lead-free ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ “, *Journal of Applied Physics* **119**, 124102 (2016).
- ¹⁷⁷I. Levin und I. M. Reaney, „Nano- and mesoscale structure of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$: A TEM perspective“, *Advanced Functional Materials* **22**, 3445–3452 (2012).
- ¹⁷⁸E. Aksel, J. S. Forrester, J. C. Nino, K. Page, D. P. Shoemaker und J. L. Jones, „Local atomic structure deviation from average structure of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$: Combined X-ray and neutron total scattering study“, *Physical Review B* **87**, 104113 (2013).
- ¹⁷⁹M. Gröting, S. Hayn und K. Albe, „Chemical order and local structure of the lead-free relaxor ferroelectric $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ “, *Journal of Solid State Chemistry* **184**, 2041–2046 (2011).
- ¹⁸⁰M. Gröting, I. Kornev, B. Dkhil und K. Albe, „Pressure-induced phase transitions and structure of chemically ordered nanoregions in the lead-free relaxor ferroelectric $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ “, *Physical Review B* **86**, 134118 (2012).
- ¹⁸¹B. Jiang, T. Grande und S. M. Selbach, „Local structure of disordered $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ investigated by pair distribution function analysis and first-principles calculations“, *Chemistry of Materials* **29**, 4244–4252 (2017).

-
-
- ¹⁸²J. Kling, S. Hayn, L. A. Schmitt, M. Gröting, H.-J. Kleebe und K. Albe, „A-site occupancy in the lead-free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3)_{0.94}\text{-(BaTiO}_3)_{0.06}$ piezoceramic: Combining first-principles study and TEM“, *Journal of Applied Physics* **107**, 114113 (2010).
- ¹⁸³L. Yunfei, L. Yinong und P. Zhigang, „Ordered domains in lead free $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ ceramics“, *Ceramics International* **38**, 2679–2684 (2012).
- ¹⁸⁴J.-R. Gomah-Petry, S. Said, P. Marchet und J.-P. Mercurio, „Sodium-bismuth titanate based lead-free ferroelectric materials“, *Journal of the European Ceramic Society* **24**, 1165–1169 (2004).
- ¹⁸⁵B. N. Rao, R. Datta, S. S. Chandrashekar, D. K. Mishra, V. Sathe, A. Senyshyn und R. Ranjan, „Local structural disorder and its influence on the average global structure and polar properties in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ “, *Physical Review B* **88**, 224103 (2013).
- ¹⁸⁶M. Acosta, L. A. Schmitt, C. Cazorla, A. Studer, A. Zintler, J. Glaum, H.-J. Kleebe, W. Donner, M. Hoffman, J. Rödel und M. Hinterstein, „Piezoelectricity and rotostriction through polar and non-polar coupled instabilities in bismuth-based piezoceramics“, *Scientific Reports* **6**, 28742 (2016).
- ¹⁸⁷M. Ogino, Y. Noguchi, Y. Kitanaka, M. Miyayama, C. Moriyoshi und Y. Kuroiwa, „Polarization rotation and monoclinic distortion in ferroelectric $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ single crystals under electric fields“, *Crystals* **4**, 273–295 (2014).
- ¹⁸⁸B. N. Rao, L. Olivi, V. Sathe und R. Ranjan, „Electric field and temperature dependence of the local structural disorder in the lead-free ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$: An EXAFS study“, *Physical Review B* **93**, 024106 (2016).
- ¹⁸⁹M. K. Niranjana, T. Karthik, S. Asthana, J. Pan und U. V. Waghmare, „Theoretical and experimental investigation of Raman modes, ferroelectric and dielectric properties of relaxor $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ “, *Journal of Applied Physics* **113**, 194106 (2013).
- ¹⁹⁰B. Mihailova, N. Waesermann, B. J. Maier, R. J. Angel, T. Prüßmann, C. Paulmann, M. Gospodinov und U. Bismayer, „Chemically induced renormalization phenomena in Pb-based relaxor ferroelectrics under high pressure“, *Journal of Physics: Condensed Matter* **25**, 115403 (2013).
- ¹⁹¹N. A. Benedek und C. J. Fennie, „Why are there so few perovskite ferroelectrics?“, *Journal of Physical Chemistry C* **117**, 13339–13349 (2013).

-
-
- ¹⁹²Y. Kitanaka, K. Hirano, M. Ogino, Y. Noguchi, M. Miyayama, C. Moriyoshi und Y. Kuroiwa, „Polarization twist in perovskite ferrielectrics“, *Scientific Reports* **6**, 32216 (2016).
- ¹⁹³K.-C. Meyer, M. Gröting und K. Albe, „Octahedral tilt transitions in the relaxor ferroelectric $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ “, *Journal of Solid State Chemistry* **227**, 117–122 (2015).
- ¹⁹⁴K.-C. Meyer, L. Koch und K. Albe, „Phase transformations in the relaxor $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ studied by means of density functional theory calculations“, *Journal of the American Ceramic Society* **101**, 472–482 (2018).
- ¹⁹⁵J. Zhao, N. Zhang, W. Ren, G. Niu, D. Walker, P. A. Thomas, L. Wang und Z.-G. Ye, „Polar domain structural evolution under electric field and temperature in the $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -0.06 BaTiO_3 piezoceramics“, *Journal of the American Ceramic Society* **102**, 437–447 (2019).
- ¹⁹⁶A. N. Soukhojak, H. Wang, G. W. Farrey und Y.-M. Chiang, „Superlattice in single crystal barium-doped sodium bismuth titanate“, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **61**, 301–304 (2000).
- ¹⁹⁷C. Ma, X. Tan, E. Dul’kin und M. Roth, „Domain structure-dielectric property relationship in lead-free $(1 - x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ ceramics“, *Journal of Applied Physics* **108**, 104105 (2010).
- ¹⁹⁸J. Yao, N. Monsegue, M. Murayama, W. Leng, W. T. Reynolds, Q. Zhang, H. Luo, J. Li, W. Ge und D. Viehland, „Role of coexisting tetragonal regions in the rhombohedral phase of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $x\text{at.}\%\text{BaTiO}_3$ crystals on enhanced piezoelectric properties on approaching the morphotropic phase boundary“, *Applied Physics Letters* **100**, 012901 (2012).
- ¹⁹⁹L. A. Schmitt und H.-J. Kleebe, „Single grains hosting two space groups – a transmission electron microscopy study of a lead-free ferroelectric“, *Functional Materials Letters* **03**, 55–58 (2010).
- ²⁰⁰L. A. Schmitt und H.-J. Kleebe, „Corrigendum: Single grains hosting two space groups – a transmission electron microscopy study of a lead-free ferroelectric“, *Functional Materials Letters* **03**, 309–309 (2010).
- ²⁰¹J. Kreisel, P. Bouvier, B. Dkhil, P. A. Thomas, A. M. Glazer, T. R. Welberry, B. Chaabane und M. Mezouar, „High-pressure X-ray scattering of oxides with a nanoscale local structure: Application to $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ “, *Physical Review B* **68**, 014113 (2003).

-
- ²⁰²J. Kreisel, P. Bouvier, B. Dkhil, B. Chaabane, A. M. Glazer, P. A. Thomas und T. R. Welberry, „Effect of high pressure on the relaxor ferroelectrics $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT) and $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN)“, *Ferroelectrics* **302**, 293–298 (2004).
- ²⁰³V. Dorcet und G. Trolliard, „A transmission electron microscopy study of the *A*-site disordered perovskite $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ “, *Acta Materialia* **56**, 1753–1761 (2008).
- ²⁰⁴P. A. Thomas, S. Trujillo, M. Boudard, S. Gorfman und J. Kreisel, „Diffuse X-ray scattering in the lead-free piezoelectric crystals $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ and Ba-doped $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ “, *Solid State Sciences* **12**, 311–317 (2010).
- ²⁰⁵M. Matsuura, H. Iida, K. Hirota, K. Ohwada, Y. Noguchi und M. Miyayama, „Damped soft phonons and diffuse scattering in $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ “, *Physical Review B* **87**, 064109 (2013).
- ²⁰⁶P. K. M. Tung, M. Major, J. Hudspeth und J. E. Daniels, „Compositional dependence of disordered structures in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 solid solutions“, *Materials Research Bulletin* **106**, 301–306 (2018).
- ²⁰⁷R. Beanland und P. A. Thomas, „Imaging planar tetragonal sheets in rhombohedral $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ using transmission electron microscopy“, *Scripta Materialia* **65**, 440–443 (2011).
- ²⁰⁸R. Beanland, „Structure of planar defects in tilted perovskites“, *Acta Crystallographica Section A* **67**, 191–199 (2011).
- ²⁰⁹G. Trolliard und V. Dorcet, „Reinvestigation of phase transitions in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ by TEM. Part II: Second order orthorhombic to tetragonal phase transition“, *Chemistry of Materials* **20**, 5074–5082 (2008).
- ²¹⁰V. Y. Topolov, B. N. Rao, R. Garg und R. Ranjan, „Interrelationship between interphase boundaries and phase contents near the critical compositions of lead-free ferroelectric $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 “, *Ferroelectrics* **482**, 22–33 (2015).
- ²¹¹R. Ranjan und A. Dviwedi, „Structure and dielectric properties of $(\text{Na}_{0.50}\text{Bi}_{0.50})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$: $0 \leq x \leq 0.10$ “, *Solid State Communications* **135**, 394–399 (2005).
- ²¹²J. Kusz, J. Suchanicz, H. Böhm und J. Warczewski, „High temperature X-ray single crystal study of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ “, *Phase Transitions* **70**, 223–229 (1999).

-
-
- ²¹³W. Ge, C. P. Devreugd, D. Phelan, Q. Zhang, M. Ahart, J. Li, H. Luo, L. A. Boatner, D. Viehland und P. M. Gehring, „Lead-free and lead-based ABO_3 perovskite relaxors with mixed-valence A -site and B -site disorder: comparative neutron scattering structural study of $(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$ and $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ “, *Physical Review B* **88**, 174115 (2013).
- ²¹⁴A. Neagu und C.-W. Tai, „Investigation of local structural phase transitions in $95Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ - $5BaTiO_3$ piezoceramics by means of in-situ transmission electron microscopy“, *Journal of Applied Physics* **123**, 244105 (2018).
- ²¹⁵B. N. Rao, A. N. Fitch und R. Ranjan, „Ferroelectric-ferroelectric phase coexistence in $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ “, *Physical Review B* **87**, 060102 (2013).
- ²¹⁶R. Garg, B. N. Rao, A. Senyshyn, P. S. R. Krishna und R. Ranjan, „Lead-free piezoelectric system $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ - $BaTiO_3$: Equilibrium structures and irreversible structural transformations driven by electric field and mechanical impact“, *Physical Review B* **88**, 014103 (2013).
- ²¹⁷W. Ge, Y. Ren, J. Zhang, C. P. Devreugd, J. Li und D. Viehland, „A monoclinic-tetragonal ferroelectric phase transition in lead-free $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ - $x\%LiNbO_3$ solid solution“, *Journal of Applied Physics* **111**, 103503 (2012).
- ²¹⁸E. Aksel, J. S. Forrester, B. Kowalski, J. L. Jones und P. A. Thomas, „Phase transition sequence in sodium bismuth titanate observed using high-resolution X-ray diffraction“, *Applied Physics Letters* **99**, 222901 (2011).
- ²¹⁹P. B. Groszewicz, H. Breitzke, R. Dittmer, E. Sapper, W. Jo, G. Buntkowsky und J. Rödel, „Nanoscale phase quantification in lead-free $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ - $BaTiO_3$ relaxor ferroelectrics by means of ^{23}Na NMR“, *Physical Review B* **90**, 220104 (2014).
- ²²⁰Y. Liu, R. L. Withers, J. Wang, L. Norén, A. J. Studer und Y. Li, „Local microstructure evolution of bismuth sodium titanate-based lead-free piezoelectric systems across the morphotropic phase boundary region“, *Journal of Advanced Dielectrics* **02**, 1230012 (2012).
- ²²¹C.-S. Chen, P.-Y. Chen und C.-S. Tu, „Polar nanoregions and dielectric properties in high-strain lead-free $0.93(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ - $0.07BaTiO_3$ piezoelectric single crystals“, *Journal of Applied Physics* **115**, 014105 (2014).

-
-
- ²²²M. Vögler, N. Novak, F. H. Schader und J. Rödel, „Temperature-dependent volume fraction of polar nanoregions in lead-free $(1 - x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ ceramics“, *Physical Review B* **95**, 024104 (2017).
- ²²³S. B. Vakhrushev, B. E. Kvyatkovskii, N. M. Okuneva, É. L. Plachenova und P. P. Syrnikov, „Phase transitions in sodium-bismuth titanate“, *JETP Letters* **35**, 134–137 (1982).
- ²²⁴S. B. Vakhrushev, B. E. Kvyatkovskii, N. M. Okuneva, É. L. Plachenova und P. P. Syrnikov, „The soft mode and the central peak in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ “, *Soviet Physics of the Solid State* **25**, 1456–1457 (1983).
- ²²⁵S. B. Vakhrushev, B. E. Kvyatkovskii, R. S. Malysheva, N. M. Okuneva und P. P. Syrnikov, „Investigation of a broad phase transition in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ by the neutron scattering method“, *Soviet Physics of the Solid State* **27**, 455–457 (1985).
- ²²⁶P. Ondrejko, J. Hlinka, M. Kempa, J. Kulda, H. Luo und Q. Zhang, „Inelastic neutron scattering study of lead-free relaxor ferroelectric $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.96}\text{Ba}_{0.04}\text{TiO}_3$ single crystal“, *Phase Transitions* **84**, 829–836 (2011).
- ²²⁷J. Hlinka, S. Kamba, J. Petzelt, J. Kulda, C. A. Randall und S. J. Zhang, „Origin of the “waterfall” effect in phonon dispersion of relaxor perovskites“, *Physical Review Letters* **91**, 107602 (2003).
- ²²⁸J. Hlinka und M. Kempa, „Soft mode dispersion and ‘waterfall’ phenomenon in relaxors revisited“, *Phase Transitions* **81**, 491–508 (2008).
- ²²⁹L. Cai, J. Toulouse, H. Luo und W. Tian, „Anisotropic phonon coupling in the relaxor ferroelectric $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ near its high-temperature phase transition“, *Physical Review B* **90**, 054118 (2014).
- ²³⁰G. Deng, S. Danilkin, H. Zhang, P. Imperia, X. Li, X. Zhao und H. Luo, „Dynamical mechanism of phase transitions in *A*-site ferroelectric relaxor $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ “, *Physical Review B* **90**, 134104 (2014).
- ²³¹I. G. Siny, E. Husson, J. M. Beny, S. G. Lushnikov, E. A. Rogacheva und P. P. Syrnikov, „Raman scattering in the relaxor-type ferroelectric $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ “, *Ferroelectrics* **248**, 57–78 (2000).
- ²³²I. G. Siny, E. Husson, J. M. Beny, S. G. Lushnikov, E. A. Rogacheva und P. P. Syrnikov, „A central peak in light scattering from the relaxor-type ferroelectric $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ “, *Physica B: Condensed Matter* **293**, 382–389 (2001).

-
-
- ²³³J. Petzelt, D. Nuzhnyy, V. Bovtun, M. Paściak, S. Kamba, R. Dittmer, Š. Svirskas, J. Banys und J. Rödel, „Peculiar Bi-ion dynamics in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ from terahertz and microwave dielectric spectroscopy“, *Phase Transitions* **87**, 953–965 (2014).
- ²³⁴J. Petzelt, D. Nuzhnyy, V. Bovtun, M. Kempa, M. Savinov, S. Kamba und J. Hlinka, „Lattice dynamics and dielectric spectroscopy of BZT and NBT lead-free perovskite relaxors - comparison with lead-based relaxors“, *Phase Transitions* **88**, 320–332 (2015).
- ²³⁵M. Zeng, S. W. Or und H. L. W. Chan, „First-principles study on the electronic and optical properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric crystal“, *Journal of Applied Physics* **107**, 043513 (2010).
- ²³⁶H. Lü, S. Wang und X. Wang, „The electronic properties and lattice dynamics of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$: From cubic to tetragonal and rhombohedral phases“, *Journal of Applied Physics* **115**, 124107 (2014).
- ²³⁷M. K. Niranjana, „Infrared reflectivity and Raman intensity spectrum of relaxor ferroelectric $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ at room temperature: A first-principles theoretical study“, *Materials Research Express* **3**, 125501 (2016).
- ²³⁸D. K. Jackson, J. Toulouse und H. Luo, „Phonon modes and central peaks in an *A*-site relaxor: A low-frequency Raman study of sodium bismuth titanate“, *Physical Review B* **90**, 054108 (2014).
- ²³⁹A. I. Fedoseev, E. A. Popova, P. P. Syrnikov, S. Kojima und S. G. Lushnikov, „Multicomponent quasi-elastic light scattering in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ as studied by broadband Brillouin scattering“, *JETP Letters* **102**, 789–795 (2015).
- ²⁴⁰K.-C. Meyer, „Phase transformation kinetics and oxygen transport in the relaxor ferroelectric $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ studied by first-principles calculations“, Dissertation (Technische Universität Darmstadt, 2017).
- ²⁴¹C. Luo, D. Bansal, J. Li, D. Viehland, B. Winn, Y. Ren, X. Li, H. Luo und O. Delaire, „Neutron and X-ray scattering study of phonon dispersion and diffuse scattering in $(\text{Na,Bi})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ single crystals near the morphotropic phase boundary“, *Physical Review B* **96**, 174108 (2017).
- ²⁴²B. W. Lee, J. W. Lee, J.-H. Ko, X. Li und H. Luo, „Anomalous behaviors of elastic constants of lead-free piezoelectric $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ -5%BaTiO₃ single crystals studied by Brillouin spectroscopy“, *Journal of Applied Physics* **126**, 174103 (2019).

-
- ²⁴³D. Maurya, M. Murayama, A. Pramanick, J. W. T. Reynolds, K. An und S. Priya, „Origin of high piezoelectric response in *A*-site disordered morphotropic phase boundary composition of lead-free piezoelectric 0.93(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-0.07BaTiO₃“, *Journal of Applied Physics* **113**, 114101 (2013).
- ²⁴⁴T. Springer, *Quasielastic neutron scattering for the investigation of diffusive motions in solids and liquids*, herausgegeben von G. Höhler, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 64 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1972).
- ²⁴⁵B. Dorner, *Coherent inelastic neutron scattering in lattice dynamics*, herausgegeben von G. Höhler, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 93 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1982).
- ²⁴⁶S. W. Lovesey, *Theory of neutron scattering from condensed matter*, Band 1: *Nuclear scattering*, International Series of Monographs on Physics, Vol. 72 (Oxford University Press, 1984).
- ²⁴⁷R. Hempelmann, *Quasielastic neutron scattering and solid state diffusion*, Oxford Series on Neutron Scattering in Condensed Matter, Vol. 13 (Clarendon Press, 2000).
- ²⁴⁸M. Bée, *Quasielastic neutron scattering, Principles and applications in solid state chemistry, biology and materials science*, herausgegeben von D. J. Millen (IOP Publishing Ltd, 1988).
- ²⁴⁹G. Shirane, S. M. Shapiro und J. M. Tranquada, *Neutron scattering with a triple-axis spectrometer; Basic techniques* (Cambridge University Press, 2004).
- ²⁵⁰F. Hippert, E. Geissler, J. L. Hodeau, E. Lelièvre-Berna und J.-R. Regnard, Herausgeber, *Neutron and X-ray spectroscopy* (Springer, 2006).
- ²⁵¹V. F. Sears, „Neutron scattering lengths and cross sections“, *Neutron News* **3**, 26–37 (1992).
- ²⁵²M. De Graef und M. E. McHenry, *Structure of materials, An introduction to crystallography, diffraction, and symmetry* (Cambridge University Press, 2007).
- ²⁵³U. Shmueli, Herausgeber, *International tables for crystallography, Volume B, Reciprocal space*, 2. Auflage (Kluwer Academic Publishers, 2001).
- ²⁵⁴T. R. Welberry, *Diffuse X-ray scattering and models of disorder*, International Union of Crystallography Monographs on Crystallography, Vol. 16 (Oxford University Press, 2004).

-
- ²⁵⁵D. W. Bruce, D. O'Hare und R. I. Walton, Herausgeber,
Structure from diffraction methods, Inorganic Materials Series
(John Wiley & Sons, Ltd, 2014).
- ²⁵⁶W. Borchardt-Ott und H. Sowa,
Kristallographie, Eine Einführung für Studierende der Naturwissenschaften, 9. Auflage
(Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2018).
- ²⁵⁷L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken und C. Genzel,
*Moderne Röntgenbeugung, Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker
und Chemiker*, 3. Auflage (Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 2019).
- ²⁵⁸V. K. Pecharsky und P. Y. Zavalij,
Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials
(Springer Science+Business Media, Inc., 2003).
- ²⁵⁹Institut Laue-Langevin, *Thermal neutron three-axis spectrometer IN8*, (29. Okt. 2020)
[https://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list/in8/description/instrument-
layout/](https://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list/in8/description/instrument-layout/).
- ²⁶⁰W. Wagner, J. Mesot, P. Allenspach, G. Kuehne und H. M. Rønnow,
„The Swiss spallation neutron source SINQ–developments and upgrades for optimized
user service“, *Physica B: Condensed Matter* **385–386, Part 2**, herausgegeben von
S. J. Campbell, J. M. Cadogan, M. Furusaka, N. Hauser und M. James, *Proceedings of
the Eighth International Conference on Neutron Scattering*, 968–971 (2006).
- ²⁶¹B. Blau, K. N. Clausen, S. Gvasaliya, M. Janoschek, S. Janssen, L. Keller, B. Roessli,
J. Schefer, P. Tregenna-Piggott, W. Wagner und O. Zaharko,
„The Swiss spallation neutron source SINQ at Paul Scherrer Institut“,
Neutron News **20**, 5–8 (2009).
- ²⁶²U. Stuhr, B. Roessli, S. Gvasaliya, H. M. Rønnow, U. Filges, D. Graf, A. Bollhalder,
D. Hohl, R. Bürge, M. Schild, L. Holitzner, C. Kaegi, P. Keller und T. Mühlebach,
„The thermal triple-axis-spectrometer EIGER at the continuous spallation source SINQ“,
*Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section A: Accelerators,
Spectrometers, Detectors, and Associated Equipment* **853**, 16–19 (2017).
- ²⁶³Paul Scherrer Institut, *Description of EIGER*, (29. Okt. 2020)
<https://www.psi.ch/de/sinq/eiger/description>.
- ²⁶⁴A. Hiess, M. Jiménez-Ruiz, P. Courtois, R. Currat, J. Kulda und F. J. Bermejo, „ILL's
renewed thermal three-axis spectrometer IN8: A review of its first three years on duty“,
Physica B: Condensed Matter **385–386, Part 2**, 1077–1079 (2006).

-
- ²⁶⁵E. Farhi, Y. Debab und P. Willendrup,
„iFit: A new data analysis framework. Applications for data reduction and optimization
of neutron scattering instrument simulations with McStas“,
Journal of Neutron Research **17**, 5–18 (2014).
- ²⁶⁶E. Farhi, *The iFit data analysis library*, ILL, Computing for Science,
<http://ifit.mccode.org>, 2011-2012.
- ²⁶⁷M. Popovici, „On the resolution of slow-neutron spectrometers. IV. The triple-axis
spectrometer resolution function, spatial effects included“,
Acta Crystallographica Section A **31**, 507–513 (1975).
- ²⁶⁸M. Wojdyr, „Fityk: A general-purpose peak fitting program“,
Journal of Applied Crystallography **43**, 1126–1128 (2010).
- ²⁶⁹D. Marx und J. Hutter, *Ab initio molecular dynamics, Basic theory and advanced methods*
(Cambridge University Press, 2009).
- ²⁷⁰K. Ohno, K. Esfarjani und Y. Kawazoe,
Computational materials science, From ab initio to monte carlo methods, 2. Auflage
(Springer-Verlag GmbH Germany, 2018).
- ²⁷¹R. Car und M. Parrinello,
„Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory“,
Physical Review Letters **55**, 2471–2474 (1985).
- ²⁷²M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias und J. D. Joannopoulos,
„Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: Molecular
dynamics and conjugate gradients“, Reviews of Modern Physics **64**, 1045–1097
(1992).
- ²⁷³G. Kresse und J. Hafner, „Ab initio molecular dynamics for liquid metals“,
Physical Review B **47**, 558–561 (1993).
- ²⁷⁴J. P. Perdew und A. Zunger, „Self-interaction correction to density-functional
approximations for many-electron systems“, Physical Review B **23**, 5048–5079 (1981).
- ²⁷⁵P. E. Blöchl, „Projector augmented-wave method“,
Physical Review B **50**, 17953–17979 (1994).
- ²⁷⁶G. Kresse und D. Joubert,
„From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method“,
Physical Review B **59**, 1758–1775 (1999).

-
- ²⁷⁷G. Kresse und J. Furthmüller, „Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set“, *Computation Materials Science* **6**, 15–50 (1996).
- ²⁷⁸G. Kresse und J. Furthmüller, „Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set“, *Physical Review B* **54**, 11169–11186 (1996).
- ²⁷⁹K. Hinsén, E. Pellegrini, S. Stachura und G. R. Kneller, „nMoldyn 3: Using task farming for a parallel spectroscopy-oriented analysis of molecular dynamics simulations“, *Journal of Computational Chemistry* **33**, 2043–2048 (2012).
- ²⁸⁰G. O. Jones und P. A. Thomas, „Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ “, *Acta Crystallographica Section B* **58**, 168–178 (2002).
- ²⁸¹M. Gröting und K. Albe, „Theoretical prediction of morphotropic compositions in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ -based solid solutions from transition pressures“, *Physical Review B* **89**, 054105 (2014).
- ²⁸²F. Pforr, M. Major, A. Ivanov und W. Donner, *Phonon dispersion of $(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ of different composition*, Institut Laue-Langevin (ILL): Grenoble, <https://doi.org/10.5291/ILL-DATA.7-01-367>, 2013.
- ²⁸³A. Neagu und C.-W. Tai, „Local disorder in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -piezoceramic determined by 3D electron diffuse scattering“, *Scientific Reports* **7**, 12519 (2017).
- ²⁸⁴M. Hinterstein, L. A. Schmitt, M. Hoelzel, W. Jo, J. Rödel, H.-J. Kleebe und M. Hoffman, „Cyclic electric field response of morphotropic $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 piezoceramics“, *Applied Physics Letters* **106**, 222904 (2015).
- ²⁸⁵M. Zhang, R. A. McKinnon, G. Viola, B. Yang, D. Zhang, M. J. Reece, I. Abrahams und H. Yan, „Ultrafast electric field-induced phase transition in bulk $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ under high-intensity Terahertz irradiation“, *ACS Photonics* **8**, 147–151 (2021).
- ²⁸⁶P. M. Gehring, S.-E. Park und G. Shirane, „Dynamical effects of the nanometer-sized polarized domains in $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ “, *Physical Review B* **63**, 224109 (2001).
- ²⁸⁷B. Dorner, A. S. Ivanov, S. Vakhrušev, S. Lushnikov, S. Gvasaliya, D. Strauch und K. Schmalzl, „Phonons in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ measured by inelastic neutron scattering“, *Ferroelectrics* **282**, 9–19 (2003).

-
-
- ²⁸⁸S. Gvasaliya, D. Strauch, B. Dorner, S. Lushnikov und S. Vakhrushev, „Lattice dynamics of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN): Shell-model calculations“, *Ferroelectrics* **282**, 21–27 (2003).
- ²⁸⁹P. Ganesh, E. Cockayne, M. Ahart, R. E. Cohen, B. Burton, R. J. Hemley, Y. Ren, W. Yang und Z.-G. Ye, „Origin of diffuse scattering in relaxor ferroelectrics“, *Physical Review B* **81**, 144102 (2010).
- ²⁹⁰M. Paściak, T. R. Welberry, J. Kulda, M. Kempa und J. Hlinka, „Polar nanoregions and diffuse scattering in the relaxor ferroelectric $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ “, *Physical Review B* **85**, 224109 (2012).
- ²⁹¹H. Takenaka, I. Grinberg, S. Liu und A. M. Rappe, „Slush-like polar structures in single-crystal relaxors“, *Nature* **546**, 391 (2017).
- ²⁹²W. Dmowski, S. B. Vakhrushev, I.-K. Jeong, M. P. Hehlen, F. Trouw und T. Egami, „Local lattice dynamics and the origin of the relaxor ferroelectric behavior“, *Physical Review Letters* **100**, 137602 (2008).
- ²⁹³T. Egami, „Local dynamics in liquids and glassy materials“, *Journal of the Physical Society of Japan* **88**, 081001 (2019).
- ²⁹⁴S. E. Park und K. S. Hong, „Variations of structure and dielectric properties on substituting *A*-site cations for Sr^{2+} in $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ “, *Journal of Materials Research* **12**, 2152–2157 (1997).
- ²⁹⁵M. Acosta, W. Jo und J. Rödel, „Temperature- and frequency-dependent properties of the $0.75\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ - 0.25SrTiO_3 lead-free incipient piezoceramic“, *Journal of the American Ceramic Society* **97**, 1937–1943 (2014).
- ²⁹⁶M. Acosta, L. A. Schmitt, L. Molina-Luna, M. C. Scherrer, M. Brilz, K. G. Webber, M. Deluca, H.-J. Kleebe, J. Rödel und W. Donner, „Core-shell lead-free piezoelectric ceramics: Current status and advanced characterization of the $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 system“, *Journal of the American Ceramic Society* **98**, 3405–3422 (2015).
- ²⁹⁷S. Sayyed, S. A. Acharya, P. Kautkar und V. Sathe, „Structural and dielectric anomalies near the MPB region of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 solid solution“, *RSC Advances* **5**, 50644–50654 (2015).
- ²⁹⁸H.-Y. Lee, J. Luo, Z. Zhou, W. Sun und J.-F. Li, „Macroscopic and local approaches of phase transition in sol-gel synthesized $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 thin films“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, 15236–15243 (2018).

-
-
- ²⁹⁹I. P. Raevski und S. A. Prosandeev, „A new, lead free, family of perovskites with a diffuse phase transition: NaNbO₃-based solid solutions“, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **63**, 1939–1950 (2002).
- ³⁰⁰H. Du, W. Zhou, F. Luo, D. Zhu, S. Qu und Z. Pei, „Phase structure, dielectric properties, and relaxor behavior of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ lead-free solid solution for high temperature applications“, *Journal of Applied Physics* **105**, 124104 (2009).
- ³⁰¹I. Levin, F. Yang, R. Maier, W. J. Laws, D. S. Keeble, G. Cibin und D. C. Sinclair, „Displacive order-disorder behavior and intrinsic clustering of lattice distortions in Bi-substituted NaNbO₃“, *Advanced Functional Materials* **30**, 2001840 (2020).
- ³⁰²D. Zheng, R. Zuo, D. Zhang und Y. Li, „Novel BiFeO₃-BaTiO₃-Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ lead-free relaxor ferroelectric ceramics for energy-storage capacitors“, *Journal of the American Ceramic Society* **98**, 2692–2695 (2015).
- ³⁰³S. Murakami, D. Wang, A. Mostaed, A. Khesro, A. Feteira, D. C. Sinclair, Z. Fan, X. Tan und I. M. Reaney, „High strain (0.4%) Bi(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃-BaTiO₃-BiFeO₃ lead-free piezoelectric ceramics and multilayers“, *Journal of the American Ceramic Society* **101**, 5428–5442 (2018).
- ³⁰⁴H. Pan, J. Ma, J. Ma, Q. Zhang, X. Liu, B. Guan, L. Gu, X. Zhang, Y.-J. Zhang, L. Li, Y. Shen, Y.-H. Lin und C.-W. Nan, „Giant energy density and high efficiency achieved in bismuth ferrite-based film capacitors via domain engineering“, *Nature Communications* **9**, 1813 (2018).
- ³⁰⁵D. Wang, G. Wang, S. Murakami, Z. Fan, A. Feteira, D. Zhou, S. Sun, Q. Zhao und I. M. Reaney, „BiFeO₃-BaTiO₃: A new generation of lead-free electroceramics“, *Journal of Advanced Dielectrics* **08**, 1830004 (2018).
- ³⁰⁶J. W. Lee, J.-H. Ko, A. I. Fedoseev, T. A. Smirnova und S. G. Lushnikov, „Non-relaxor behaviour of low-frequency vibration spectra of relaxor ferroelectric PbCo_{1/3}Nb_{2/3}O₃: Evidences from Brillouin and Raman scattering measurements“, *Journal of Physics: Condensed Matter* **33**, 025402 (2021).
- ³⁰⁷F. Pforr, M. Major, W. Donner, U. Stuhr und B. Roessli, „Influence of tetragonal platelets on the dielectric permittivity of 0.964Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-0.036BaTiO₃“, *Physical Review B* **94**, 014105 (2016).
- ³⁰⁸F. Pforr, K.-C. Meyer, M. Major, K. Albe, W. Donner, U. Stuhr und A. Ivanov, „Relaxation of dynamically disordered tetragonal platelets in the relaxor ferroelectric 0.964Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-0.036BaTiO₃“, *Physical Review B* **96**, 184107 (2017).

³⁰⁹D. Krause und P. Thörnig,
„JURECA: General-purpose supercomputer at Jülich Supercomputing Centre“,
Journal of large-scale research facilities **2**, A62 (2016).

Copyrightinweis

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden vorab in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht:

- Abschnitt 4.1 basiert auf dem Artikel

³⁰⁷F. Pforr, M. Major, W. Donner, U. Stuhr und B. Roessli, „Influence of tetragonal platelets on the dielectric permittivity of $0.964\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-}0.036\text{BaTiO}_3$ “, *Physical Review B* **94**, 014105 (2016).

©2016 American Physical Society

- Abschnitt 4.2 basiert auf dem Artikel

³⁰⁸F. Pforr, K.-C. Meyer, M. Major, K. Albe, W. Donner, U. Stuhr und A. Ivanov, „Relaxation of dynamically disordered tetragonal platelets in the relaxor ferroelectric $0.964\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-}0.036\text{BaTiO}_3$ “, *Physical Review B* **96**, 184107 (2017).

©2017 American Physical Society

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Dipl.-Ing. Florian Pforr
Geburtsdatum: 31.03.1987
Geburtsort: Darmstadt

Wissenschaftlicher Werdegang

| | |
|-------------------|---|
| seit 06/2012 | Doktorand an der Technischen Universität Darmstadt, Fachbereich Material- und Geowissenschaften. Thema: <i>Die polaren Nanoregionen in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$ und ihre Dynamik: Eine Untersuchung mittels Neutronenstreuung</i> |
| 11/2011 – 05/2012 | Diplomarbeit an der Technischen Universität Darmstadt, Fachbereich Material- und Geowissenschaften. Thema: <i>Einkristall-Röntgenbeugung an $0,96(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3)\text{--}0,04(\text{BaTiO}_3)$ in der Diamantstempelzelle</i> |
| 10/2007 – 05/2012 | Studium der Materialwissenschaft an der Technischen Universität Darmstadt |
| 06/2006 | Abitur an der Oswald-von-Nell-Breuning-Schule in Rödermark |

Veröffentlichungen

Die folgenden Veröffentlichungen sind im Rahmen der vorliegenden Dissertation entstanden:

Zeitschriftenbeiträge

- ³⁰⁷F. Pforr, M. Major, W. Donner, U. Stuhr und B. Roessli, „Influence of tetragonal platelets on the dielectric permittivity of $0.964\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-}0.036\text{BaTiO}_3$ “, *Physical Review B* **94**, 014105 (2016).
- ³⁰⁸F. Pforr, K.-C. Meyer, M. Major, K. Albe, W. Donner, U. Stuhr und A. Ivanov, „Relaxation of dynamically disordered tetragonal platelets in the relaxor ferroelectric $0.964\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-}0.036\text{BaTiO}_3$ “, *Physical Review B* **96**, 184107 (2017).

Konferenzbeiträge

- ¹F. Pforr, M. Major, U. Stuhr, B. Roessli und W. Donner, „Origin of ferroelectricity in an $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ -based single crystal“, in VI European Conference on Neutron Scattering (Sep. 2015).
- ²F. Pforr, M. Major, W. Donner, U. Stuhr und B. Roessli, „Planar defects and local diffusion in a relaxor ferroelectric: Static and dynamic origins of the high permittivity“, in 35th International Symposium on Dynamical Properties of Solids – DyProSo XXXV (Sep. 2015).
- ³F. Pforr, M. Major, W. Donner, U. Stuhr und B. Roessli, „Influence of tetragonal platelets on the dielectric permittivity of $0.964\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-}0.036\text{BaTiO}_3$ “, in International Symposium on the Applications of Ferroelectrics (Aug. 2016).
- ⁴F. Pforr, M. Major, W. Donner, U. Stuhr und B. Roessli, „Local diffusion and critical scattering in a lead-free relaxor ferroelectric“, in 14th International conference on applications of quasi-elastic neutron scattering (Sep. 2016).
- ⁵F. Pforr, M. Major, W. Donner, U. Stuhr und B. Roessli, „Influence of tetragonal platelets on the dielectric permittivity of $0.964\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-}0.036\text{BaTiO}_3$ “, in Deutsche Neutronenstreutagung 2016 (Sep. 2016).

⁶F. Pforr, M. Major, W. Donner, U. Stuhr und B. Roessli, „Influence of tetragonal platelets on the dielectric permittivity of $0.964\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - 0.036BaTiO_3 “, in Piezo2017 – Electroceramics for End Users IX (Feb. 2017).

Danksagung


Zahlreiche Menschen haben auf die eine oder andere Weise zur Entstehung dieser Dissertation beigetragen. An erster Stelle ist hier sicherlich Prof. Donner zu nennen, der mir die Gelegenheit zur Promotion in seinem Fachgebiet gegeben hat. Danken möchte ich ihm auch für die Begleitung zu mehreren Strahlzeiten und die fortwährende Unterstützung meines Promotionsvorhabens.

Ich danke Márton Major für die gute Betreuung am Anfang meiner Promotion. Auch ihm danke ich für die Begleitung zur Strahlzeit am ILL und für hilfreiche Diskussionen im weiteren Verlauf meiner Arbeit. Meine Mitdoktoranden Debbi Schneider und Kai-Christian Meyer sollen hier ebenfalls nicht unerwähnt bleiben. Die gute Zusammenarbeit mit ihnen hat einen wichtigen Beitrag zum Gelingen meiner Arbeit geleistet. Weiterhin möchte ich den Wissenschaftlern an SINQ und ILL, Uwe Stuhr, Bertrand Roessli und Alexandre Ivanov, für die gute Zusammenarbeit während der Strahlzeiten und bei der Vorbereitung der Manuskripte danken. Mein Dank für die technische Unterstützung bei der Vor- und Nachbereitung meiner Experimente gilt Jean-Christophe Jaud und Heinz Mohren. Schließlich danke ich allen Kollegen aus dem Kreise „ST & Freunde“ für die stets gute Arbeitsatmosphäre.

Weiterhin möchte ich mich sehr herzlich bei Prof. Genenko für die Bereitschaft zur Begutachtung meiner Arbeit danken. Prof. Albe und Prof. Vogel bin ich sehr dankbar dafür, dass sie mir als Prüfer zur Verfügung stehen.

Ich danke meiner Familie für die wertvolle Unterstützung während meiner gesamten wissenschaftlichen Ausbildung. Meinen Vorgesetzten im BAFA danke ich für die große Flexibilität, die mir die Fertigstellung meiner Dissertation deutlich erleichtert hat. Schließlich möchte ich mich sehr herzlich bei Judith bedanken. Ihre große Unterstützung in allen Lebenslagen hat die Fertigstellung dieser Arbeit überhaupt erst möglich gemacht.

Diese Arbeit basiert auf Experimenten, die an der schweizerischen Spallationsneutronenquelle SINQ, Paul Scherrer Institut, Villigen, Schweiz durchgeführt wurden. Zudem möchte ich dem Institut Laue-Langevin für die zur Verfügung gestellte Strahlzeit und die Gastfreundschaft danken. Weiterhin bin ich für die Rechenzeit dankbar, die durch das John von Neumann Institute for Computing (NIC) genehmigt und auf dem Supercomputer JURECA³⁰⁹ am Jülich Supercomputing Centre (JSC) zur Verfügung gestellt wurde. Schließlich wurde Rechenzeit auf dem Lichtenberg-High Performance Computer an der Technischen Universität Darmstadt genehmigt. Dieses Forschungsprojekt wurde



von der Europäischen Kommission unter dem 7. Rahmenprogramm durch die Aktion „Forschungsinfrastruktur“ des Programms „Kapazitäten“ mit NMI3-II Zuschuss Nummer 283883 unterstützt. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) unter SFB 595 „Elektrische Ermüdung in Funktionsmaterialien“ und das DFG-Schwerpunktprogramm 1599 (AL-578/16) unterstützt.